Ueber

Homologe des Tetrahydrochinolins

und

analoge Benzolderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Paul Wulz,

aus Heidenheim a. d. Brenz.

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0232

Ueber

Homologe des Tetrahydrochinolins

und

analoge Benzolderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Paul Wulz,

aus Heidenheim a. d. Brenz.

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1891.

Meiner Tante

Frau Friedrike Schaefer

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. Eugen Bamberger, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Ritter von Baeyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

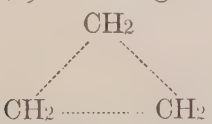
Einleitung und theoretischer Teil.
Experimenteller Teil.
I. Tetrahydrochinolin
  1) Tetrahydrochinolin-p-azobenzolsulfosäure.
  2) p-Amidotetrahydrochinolin.
II. Tetrahydro-o-Toluchinolin.
  1) o-Toluchinolin.
  2) Tetrahydro-o-Toluchinolin.
    a) Hydrochlorat.
    b) Acetylverbindung.
    c) Nitrosoverbindung.
    d) Diazoamidoverbindung.
  3) Tetrahydro-o-Toluchinolin-p-azobenzolsulfosäure.
  4) Salzsaures p-Amidotetrahydro-o-Toluchinolin.
III. Tetrahydro-p-Toluchinolin.
  1) p-Toluchinolin.
  2) Tetrahydro-p-Toluchinolin.
    a) Hydrochlorat.
    b) Acetylverbindung.
    c) Nitrosoverbindung.
    d) Diazoamidoverbindung.
  3) Tetrahydro-p-Toluchinolin-o-azobenzolsulfosäure.
  4) Salzsaures o-Amidotetrahydro-p-Toluchinolin.
  5) α-Methyl-m-Methylchinimidazol.
  6) Sulfurirte Diazoamidoverbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.
IV. Tetrahydro-o-p-Xylochinolin.
  1) o-p-Xylochinolin.
  2) Tetrahydro-o-p-Xylochinolin und Hydrochlorat.
    a) Acetylverbindung.
    b) Nitrosoverbindung.
    c) Diazoamidoverbindung.

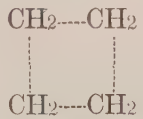
V. Monomethyl-p-Toluïdin.
   1) Monomethyl-p-Toluïdin.
      a) Hydrochlorat.
   2) Methyl-p-Toluïdin-o-azobenzolsulfosäure.
   3) o-Amidomethyl-p-Toluïdin.
   4) α β Dimethyl-m-methylbenzimidazol.
   5) Sulfurirte Diazoamidoverbindung des Methyl-p-Toluïdins.
VI. o-Amidotetrahydrochinaldin.
   1) o-Amidotetrahydrochinaldin.
   2) α-Methylchinaldimidazol.
   3) Condensationsprodukt des letzteren mit Phtalsäureanhydrid.

Einleitung.

Von jeher hat man in der organischen Chemie zwei grosse Körperklassen unterschieden, Körper von „aliphatischem“ und von „aromatischem“ Charakter. Seit den Entwicklungen Kekulé's über die Benzoltheorie leitet man die aromatischen Verbindungen sämmtlich von dem sechsgliedrigen Benzolkern ab, während die aliphatischen sich auf Kohlenwasserstoffe, die offene kettenförmige Struktur besitzen, zurückführen lassen. Die sehr grosse Verschiedenheit in den Reactionen der zwei Körperklassen könnte man nun im ersten Augenblick vielleicht der ring- oder kettenförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül zuschreiben, doch haben andere Entdeckungen die Annahme unumgänglich gemacht, dass es die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander sein müsse, welche die Verschiedenheit im Verhalten bedingt.

Es sind schon seit längerer Zeit Körper von Fetteigenschaften bekannt, deren Constitutionsformel ebenfalls Ringsysteme aufweist, sogenannte „alicylische“ Systeme;[1]) hierher gehören unter anderen





Trimethylen und Tetramethylen; das im kaukasischen Petroleum unter den Naphtenen vorkommende Hexa-

[1]) Bamberger, Annalen 257. 3.

hydrobenzol ist ebenfalls ein Homologes der obengenannten Kohlenwasserstoffe. Dasselbe kann auch aus Benzol durch starke Reduktion mit Jodwasserstoff erhalten werden. Andere hierher gehörige Verbindungen sind noch Hydrobenzoësäure, hydrirte Phtalsäuren, hydrirte Naphtaline und Chinoline. Trotzdem solche hydrirte Derivate von aromatischen Verbindungen schon lange bekannt sind, ist doch deren Natur erst neuerdings untersucht worden und zwar hat A. v. Baeyer hydrirte Säuren, Liebermann[1]) hydrirte Kohlenwasserstoffe und in neuester Zeit Bamberger die hydrirten Naphtylamine, Naphtole, Chinoline und Naphtochinoline studirt, an welch letztere Arbeiten sich auch die meinige anschliesst.

Um auf den einfachsten hydrirten aromatischen Körper zurückzukommen, das Hexahydrobenzol, so hat dasselbe vollständig aliphatische Eigenschaften, obgleich es aus dem Urtypus der aromatischen Verbindungen, dem Benzol, nur durch Addition von Wasserstoff erhalten und durch Deshydrirung wieder in Benzol übergeführt werden kann.

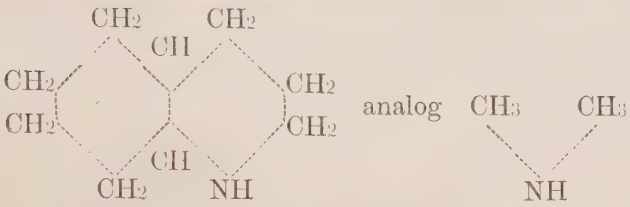
Aus dem Umstand, dass Benzol durch vollständige Sättigung mit Wasserstoff seinen aromatischen Charakter verliert, lässt sich der Schluss ziehen, dass auch Ringsysteme, die mehrere sechsgliedrige Ringe in sich vereinigen, die aromatischen Eigenschaften verlieren müssen, wenn man sie vollständig hydrirt.

Für Chinolin hat dies Bamberger nachgewiesen, indem er ein zehnfach hydrirtes Derivat darstellte.[2])

[1]) Berichte XXI. 2510. XXII. 135. 779.

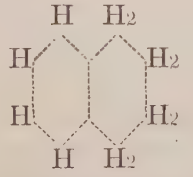
[2]) Annalen 257. 32. Berichte XXIII. 1142.

Dieses Dekahydrochinolin zeigte die Eigenschaften des



Dimethylamins. Durch die Wasserstoffaufnahme ist eine Imidogruppe entstanden, die beiderseits mit gesättigten Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, welche, wenn sie auch unter sich wieder ringförmig verbunden sind, doch die Rolle zweier fetter Radikale spielen, wie die beiden mit einer Imidogruppe verbundenen Methylgruppen des Dimethylamins.

Diese vollständige Sättigung des Chinolins mit Wasserstoff gelang Bamberger nur mit den stärksten reduzierenden Reagentien, Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Bei den meist angewandten Methoden zur Reduktion, Zinn und Salzsäure oder Natrium und Amylalkohol, nehmen jedoch die zehngliedrigen Ringsysteme nur vier Wasserstoffatome auf und zwar asymmetrisch, wenigstens konnte bis jetzt keine Ver-



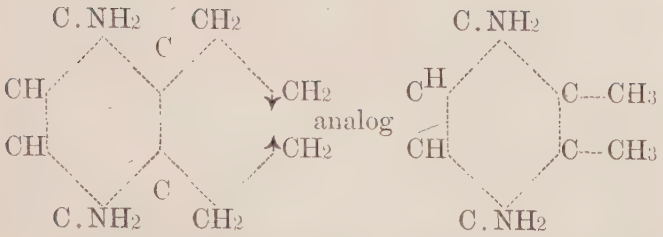
teilung der vier Wasserstoffatome auf beide Kerne beobachtet werden.

Aus dem oben besprochenen Einfluss der Wasserstoffaddition auf die aromatischen Eigenschaften des Körpers folgt nun der Schluss, dass zum Beispiel in

dem Tetrahydronaphtalin der eine hydrirte Kern seine aromatischen Eigenschaften einbüsst. Während das Naphtalin nach allen Seiten hin sich gleich verhält, muss das Tetrahydronaphtalin die Eigentümlichkeiten

des Naphtalins verloren haben, denn der hydrirte Kern hat nun aliphatischen Charakter, verhält sich wie eine offene Seitenkette an einem Benzolring. Der nichthydrirte Kern wird natürlich seine aromatischen Eigenschaften behalten, ja die Versuche haben sogar gezeigt, dass der aromatische Charakter des nichthydrirten Kerns durch die Aufnahme der vier Wasserstoffatome im anderen Kern erhöht wird, dass also solche hydrirte Naphtalinderivate viel ähnlicher einkernigen Benzolderivaten sein müssen als den betreffenden unhydrirten Naphtalinabkömmlingen.

Zum Beweis dafür dienen am besten die Paradiamine mit ihren so charakteristischen Reaktionen. Während z. B. Paranaphtylendiamin bei Gegenwart von Anilin in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat oxydirt nur einen schmutzigen Niederschlag, keine Farbstoffbildung zeigt, so gibt unter denselben Umständen ein im nicht substituirten Kern hydrirtes Paranaphtylendiamin die schönsten Indamin- und Safraninreaktionen, ganz analog den Vorgängen bei dem Paraphenylendiamin.



Derartige Reaktionen zum Beweis für die Benzolkerneigenschaften der unhydrirten Seite lassen sich noch viele anführen.[1])

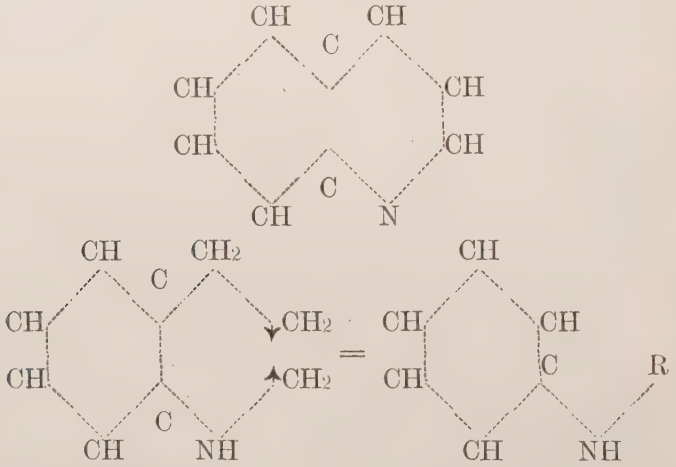
Nach all diesen in letzter Zeit bekannt gewordenen Thatsachen lässt sich nun für das Chinolin und seine Homologen ebenfalls eine grosse infolge vierfacher Hydrirung bewirkte Veränderung in ihrem Charakter voraussehen; es war desshalb sehr interessant, diese Tetrahydrochinoline zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde Chinolin, Orthotoluchinolin, Paratoluchinolin und Xylochinolin (die zwei Methylgruppen in asymmetrischer Metastellung) mit Zinn und Salzsäure reduzirt. Wie schon oben angedeutet, wurden vier Wasserstoffatome aufgenommen. Zunächst fand man, dass von diesen vier eines sich durch besondere Eigenschaften vor den übrigen auszeichnet. Beim Kochen des Hydrochinolins mit Eisessig wird jenes Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe, bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe ersetzt, ferner treten die hydrirten Chinoline mit Diazokörpern leicht zu Diazoamidoverbindungen zusammen. Aus all diesem folgt, dass die Wasserstoffaufnahme im Stickstoffhaltigen

[1]) Bamberger, Annalen 257. 4 u. ff.

Kern stattgefunden und sich da eine Imidogruppe gebildet haben muss.

Nach den Erfahrungen bei dem Tetrahydronaphtalin wird also dieser Pyridinkern die Rolle einer aliphatischen Seitenkette spielen, der andere Ring ein reiner Benzolring werden; das Produkt kann also mit dem Chinolin kaum noch Ähnlichkeit haben, es muss sich vielmehr wie ein secundäres Anilin verhalten.

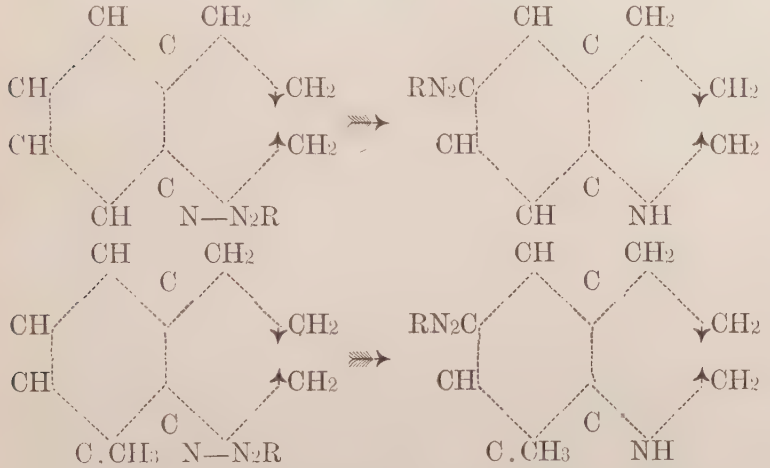


Tetrahydrochinolin = Monoalkylanilin
Tetrahydrorthotoluchinolin = Orthoalkylirtes Anilin
Tetrahydroparatoluchinolin = Paraalkylirtes Anilin
Tetrahydroorthoparaxylochinolin = Orthoparadialkylirtes Anilin

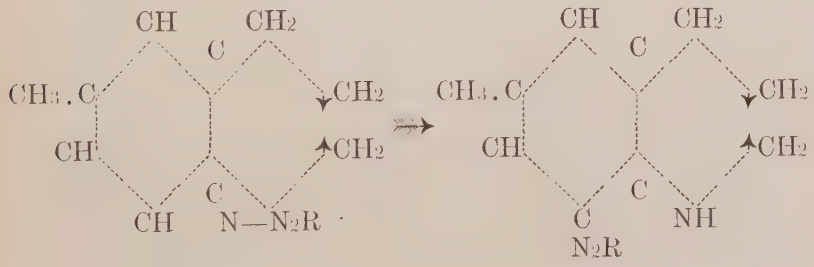
Der Beweis hiefür wurde erbracht durch die Resultate bei der Untersuchung der Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Tetrahydrochinoline und das Verhalten der Diazoamidoverbindungen.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Tetrahydrochinoline bei Abwesenheit freier Mineralsäure lieferte in allen vier Fällen Diazoamidoverbindungen. Diejenigen des Tetrahydrochinolins und Tetrahydro-

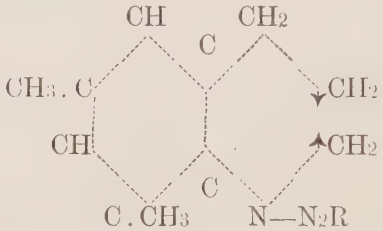
orthotoluchinolins lassen sichnun unter dem Einfluss von Säuren sehr leicht in einen Farbstoff verwandeln, indem die Diazoamidoverbindung in ihre Componenten zerlegt wird und der Diazorest in die in diesen beiden Fällen freie Parastellung eintritt, unter Bildung eines Azofarbstoffs.



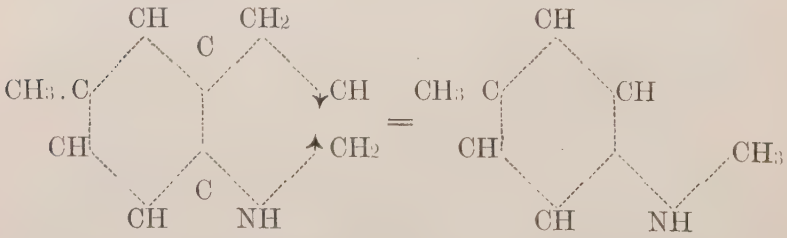
Bei dem parasubstituirten Tetrahydrochinolin, dem Tetrahydroparatoluchinolin, findet eine sogenannte Umlagerung der Diazoamidoverbindung in einen Farbstoff mit grösserer Schwierigkeit statt, weil hier, da die Parastellung besetzt ist, sich ein Orthoazofarbstoff bilden muss.



Endlich findet gar keine Umlagerung mehr statt, bei dem ortho- und parasubstituirten Tetrahydroxylochinolin, da sowohl die beiden Orthostellungen als auch die Parastellung besetzt sind.



Da wie eben gesagt bei dem Tetrahydroparatoluchinolin die Umlagerung der Diazoamidoverbindung in einen Farbstoff, sowie die direkte Farbstoffbildung einige Schwierigkeit machte und dabei einige später zu erwähnende neue Beobachtungen gemacht wurden, so wurde ein paraalkylirtes Monoalkylanilin, z. B. Monomethylparatoluïdin denselben Reaktionen unterworfen, dasselbe muss ja nach den obenerwähnten Behauptungen dem Tetrahydroparatoluchinolin analoges Verhalten zeigen.



In der That bei beiden Körpern wurde vollständige Übereinstimmung in ihren Reaktionen gefunden. Sehr deutlich zeigt sich dieselbe in der Einwirkung von trockenem Diazobenzolchlorid auf die beiden Körper:

a) Salzsaures Monomethylparatoluidin.

1) in neutraler Lösung.

Die Flüssigkeit trübt sich milchig und es scheidet sich ein orangegelbes Öl ab; beim Ausäthern wird dasselbe der Lösung entzogen, welche infolge geringer Farbstoffbindung schwach rotviolett gefärbt bleibt. Die ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand kann als Diazoamidoverbindung identificirt werden.

2) in mit Natriumacetat versetzter Lösung.

Es scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, das nur aus Diazoamidoverbindung besteht; die Lösung bleibt farblos.

3) in schwach angesäuerter Lösung.

Keine Einwirkung.

b) Salzsaures Tetrahydroparatoluchinolin.

1) in neutraler Lösung.

Es bildet sich unter denselben Erscheinungen wie oben Diazoamidoverbindung neben einer geringen Menge eines rotvioletten Farbstoffs.

2) in mit Natriumacetat versetzter Lösung.

Es bildet sich nur Diazoamidoverbindung.

3) in schwach angesäuerter Lösung.

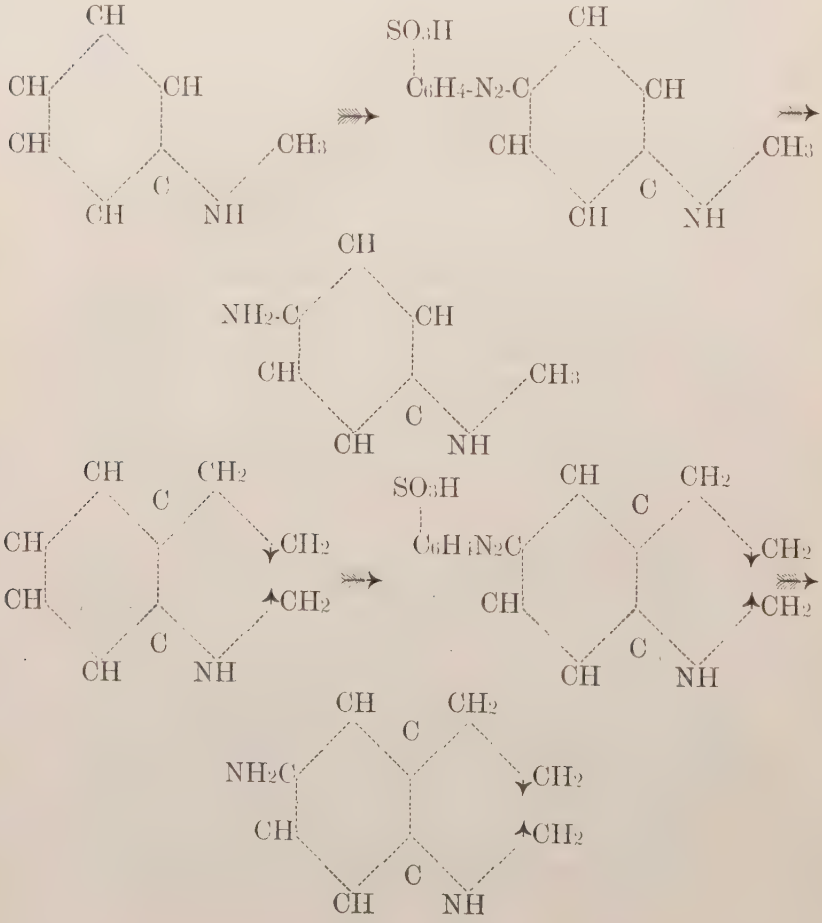
Keine Einwirkung.

Einen ebenso schlagenden Beweis für die Anilinnatur der Tetrahydrochinoline liefert die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf dieselben.

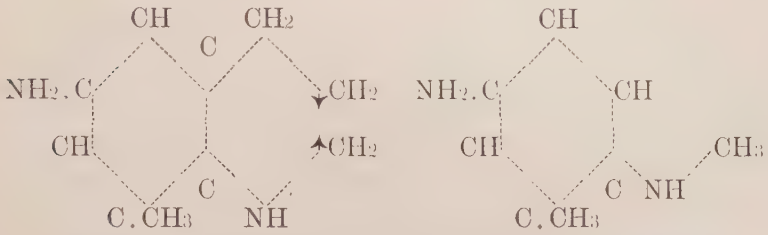
Lässt man dieselbe auf Monomethylanilin in nicht allzu saurer Lösung einwirken, so wird der Parawasserstoff durch den Rest der Diazobenzolsulfosäure ersetzt und man erhält Methylanilinazobenzolsulfosäure [1]),

[1]) Bernthsen und Goscke. Ber. XX. 924.

Monomethylorange, welcher Farbstoff beim Spalten Methylparaphenylendiamin liefert, welches natürlich alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins hat. In derselben Weise entsteht bei der Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf Tetrahydrochinolin ein Farbstoff, Tetrahydrochinolinazobenzolsulfosäure, der bei der Spaltung ein Paraamidotetrahydrochinolin liefert, das ebenfalls die Eigenschaften des Paraphenylendiamins besitzt.



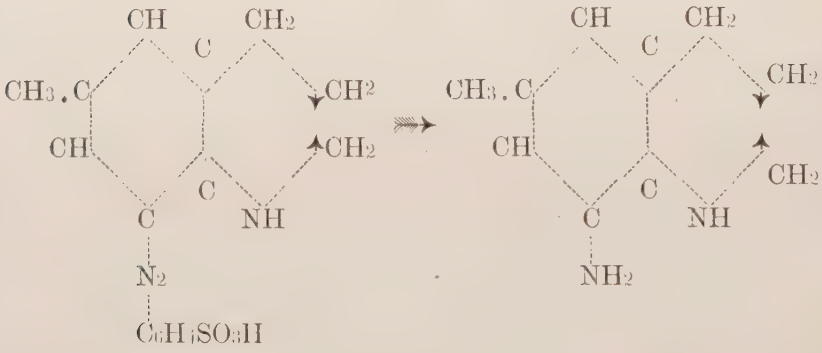
Ganz ähnlich ist es bei dem Tetrahydroorthotoluchinolin; der Rest der Diazobenzolsulfosäure findet die Parastellung frei und kann sich hier anlagern, man erhält einen schön krystallisirten Farbstoff, Tetrahydroorthotoluchinolinazobenzolsulfosäure. Wird derselbe mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzirt, erhält man ein Paraamidotetrahydroorthotoluchinolin, das Methylenblau, Indamin und Safranin liefert, wie ein alkylirtes Paraphenylendiamin; die in Orthostellung



befindliche Methylgruppe hat also ebenso wenig wie die Methylgruppe des Orthometatoluylendiamins einen wesenlichen Einfluss auf den Charakter des erhaltenen Farbstoffs und des daraus entstandenen Amidotetrahydrochinolins.

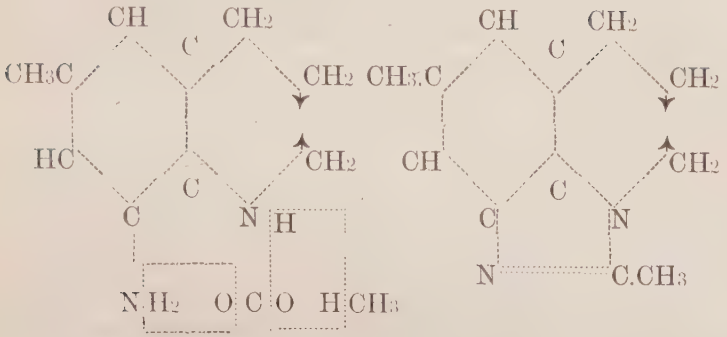
Bringt man aber unter denselben Bedingungen wie oben, d. h. zu der neutralen Lösung des Chlorhydrats von Tetrahydroparatoluchinolin Diazobenzolsulfosäure, so tritt zunächst gar keine Farbstoffbildung auf, sondern es entsteht eine milchige Trübung und ein schwachgelblicher Niederschlag einer Diazoamidoverbindung. Daneben bildet sich, aber erst allmählich, eine geringere Menge des später zu erwähnenden Farbstoffs; der Hauptsache nach bildet sich aber trotz der während der Reaction freiwerdenden Salzsäure Diazoamidoverbindung. Um deren Bildung zu verhindern setzte ich

von vornherein etwas freie Säure zu und liess dann erst die Diazobenzolsulfosäure einwirken; es bildet sich nun und zwar langsamer als bei dem Tetrahydrochinolin und dem Tetrahydroorthotoluchinolin ein Farbstoff in Gestalt eines violettschwarzen Pulvers, das zu seiner Abscheidung längere Zeit benötigt, weil die freie Säure die Kombination etwas beeinträchtigt. Der Diazobenzolsulfosäurerest ist, da die Parastellung nicht frei ist, gezwungen, in die Orthostellung zu gehen, der Farbstoff



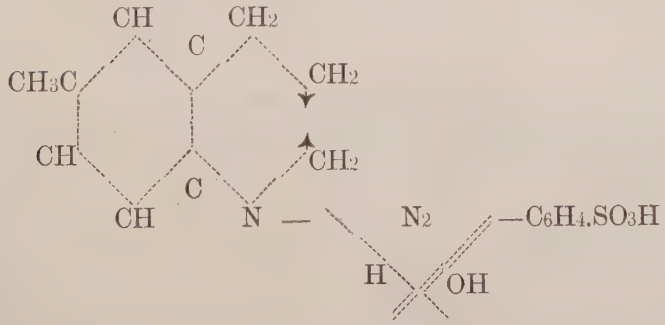
ist eine Tetrahydroparatoluchinolinazobenzolsulfosäure. Bei der Reduktion muss ein Orthoamidotetrahydroparatoluchinolin entstehen, dass die Eigenschaften eines Orthodiamins besitzen muss. Dies wird ebenfalls durch eine charakteristische Reaktion erwiesen. Beim Kochen des Spaltungsprodukts mit Eisessig bildet sich nämlich nicht eine Acetylverbindung, sondern eine Anhydrobase, indem die in erster Reaktion gebildete Acetylverbindung zwischen dem Essigsäurerest und der Amidogruppe Wasser abspaltet und sich ein fünfgliedriger Ring bildet. —

α-Methyl-m-methylchinimidazol [1])



Bei der genaueren Untersuchung der von der Farbsäure abfiltrirten Lösung wurde aber gefunden, dass sich neben dem Farbstoff trotz der überschüssigen Mineralsäure noch Diazoamidoverbindung gebildet hatte. Beim Aussalzen der alkalisch gemachten Flüssigkeit scheidet sich nämlich ein hellrosa gefärbtes Natriumsalz aus, das sich leicht als Diazoamidoverbindung identificiren lässt. Natürlich ist es zunächt noch durch das Natriumsalz des Farbstoffs verunreinigt.

Beim Kochen mit Säuren bildet sich unter Stick-

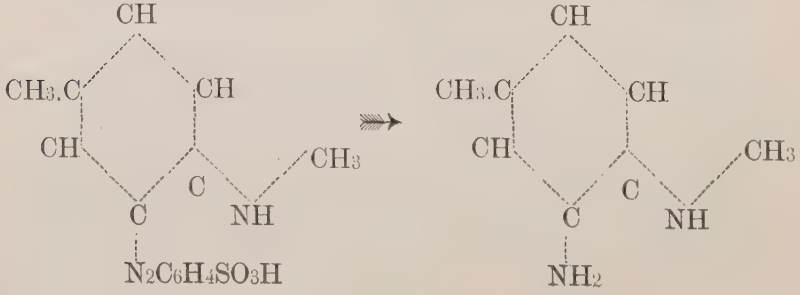


[1]) Ich beziehe mich auf die von Hantzsch, Annal. 249 vorgeschlagene Nomenklatur. — Vergl. auch p. 66. Anm. 2.)

stoffentwicklung das Tetrahydroparatoluchinolin zurück, mit α-Naphtylamin in Eisessiglösung bildet sich ein violetter, beim Schmelzen mit Resorcin ein orangeroter Farbstoff, alles Reactionen, die das Vorhandensein einer Diazoamidoverbindung beweisen.

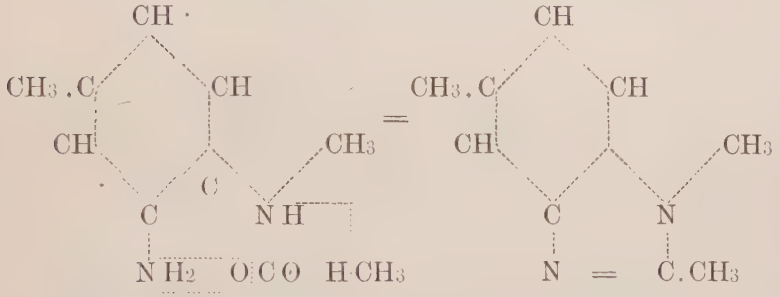
Dieses merkwürdige Verhalten, denn die Entstehung von Diazoamidoverbindungen in überschüssig mineralsaurer Lösung ist bisher nicht beobachtet worden, musste sich nun auch bei dem schon oben erwähnten dem Tetrahydroparatoluchinolin entsprechenden Monomethylparatoluïdin zeigen und in der That war die Übereinstimmung in dem Verhalten beider Basen eine frappante, die Ansichten über die chemische Natur der hydrirten Chinoline bestätigten sich hier wieder auf's schönste.

Beim Zusammenbringen von Diazobenzolsulfosäure und salzsaurem Methylparatoluïdin in neutraler Lösung fällt hier wie dort der schwach gefärbte Niederschlag von Diazoamidoverbindung; um Farbstoff zu erhalten, muss man also ebenfalls erst noch freie Säure zusetzen, dann scheidet sich derselbe allmählich als glänzendes braunviolettes Krystallpulver aus. Der Charakter desselben wurde durch das Spaltungsprodukt aufgeklärt; man hat es mit einer Methylparatoluïdinorthoazobenzolsulfosäure zu thun, denn bei der Reduktion wurde Orthoamidomethylparatoluïdin erhalten; es zeigte sich

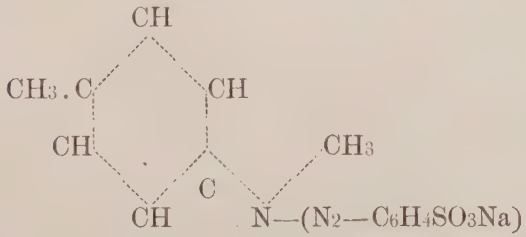


identisch mit dem durch Reduktion von Orthonitro-methyltoluïdin [1]) entstehenden.

Um seine Orthofunktionen zweifellos festzustellen, wurde es mit kochendem Eisessig behandelt: es lieferte dabei ein Imidazol (Anhydrobase), nämlich das bereits von Niementowsky [2]) auf anderem Wege dargestellte $\alpha\beta$-Dimethyl-m-methylbenzimidazol.



Als man das Filtrat von der Farbsäure mit Natronlauge neutralisirte, schied sich sofort die Diazoamidoverbindung ab, sie ist schwerer löslich als die des



Tetrahydroparatoluchinolins und konnte desshalb auch leichter isolirt werden.

Beim Kochen mit Säuren gibt sie Methyltoluïdin

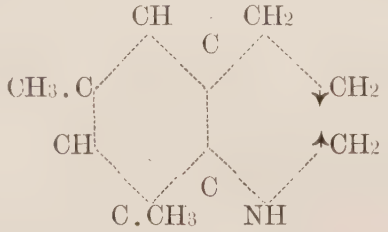
---

[1]) Gattermann. Ber. XVIII. 1487.

[2]) Ber. XX. 1878. Ausserdem auch von Bamberger und Lorenzen durch Methylirung von α-m-Dimethylbenzimidazol. (Privatmitteilung.)

zurück und zeigt auch die anderen Reactionen der Diazoamidoverbindungen mit α Naphtylamin und Resorcin.

Es bleibt nun noch die Betrachtung des dritten Falles übrig, wo sowohl die Ortho- als auch die Parastellung zum Stickstoff besetzt ist. Es ist dies bei dem Tetrahydroorthoparaxylochinolin der Fall.

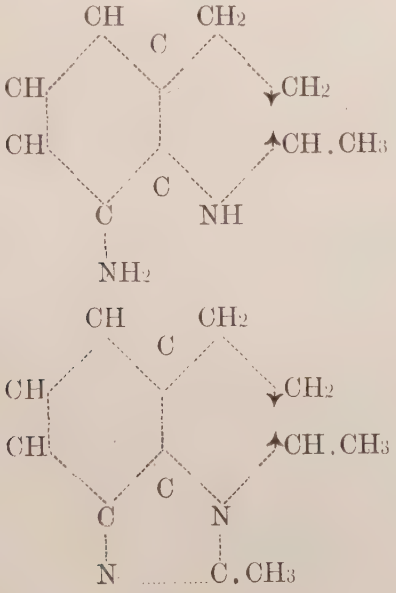


Lässt man hierauf in schwachsaurer Lösung Diazobenzolsulfosäure einwirken, so bildet sich kein Farbstoff, wie auch vorauszusehen ist. Denn es ist kein Ort da, wo sich der Diazobenzolsulforest anlagern kann. Bei Abwesenheit von freier Mineralsäure bildet sich natürlich Diazoamidoverbindung.

Oben wurde als Beweis für die Orthofunktionen des durch Reduktion des Farbstoffs des Tetrahydroparatoluchinolins erhaltenen Amidotetrahydroparatoluchinolins die Bildung eines Condensationsprodukts mit Essigsäure, einer Anhydrobase (Imidazol), angeführt. Da dies aber der erste derartige Körper in der Chinolinreihe ist, so schien es nötig die Bildung eines Imidazols auch an einem Amidoderivat des Chinolins, wo die Orthofunktion von vornherein feststeht, nachzuweisen.

Zu diesem Zweck reducirte ich das mir von Herrn Doktor Gerdeissen in liebenswürdigster Weise über-

lassene Orthoamidochinaldin mit Zinn und Salzsäure. Das erhaltene Orthoamidotetrahydrochinaldin wurde dann mit Eisessig gekocht, das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und ausgeäthert. Dabei erhielt man einen sehr schön krystallisirten Körper von basischem Charakter, der sich, wie verschiedene Analysen unzweifelhaft liessen, als ein Chinaldimidazol erwies.



Experimenteller Teil.

I. Tetrahydrochinolin.

Der Vollständigkeit halber seien hier die Resultate der Untersuchungen Bambergers über die Combination des Tetrahydrochinolins mit Diazobenzolsulfosäure erwähnt.

1. Tetrahydrochinolinazobenzolsulfosäure.

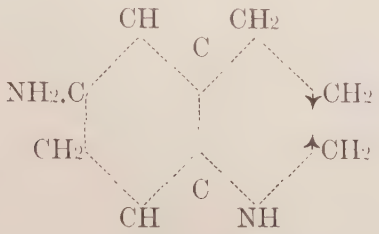
Ein Molekül salzsauren Tetrahydrochinolins (durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten) wurde in wässriger Lösung mit Diazobenzolsulfosäure, ebenfalls ein Molekül, versetzt; sofort bildete sich ein Farbstoff und nach längerem Stehen hatte sich die Farbsäure in dunkelbordeauxroten, violettstichigen Flocken in grosser Menge abgeschieden. Dieselben stellen nach dem Trocknen eine violettrote, bronceglänzende Krystallmasse dar. Die Farbsäure löst sich in Alkalien sehr leicht mit dunkelhimbeerroter Farbe; aus dieser Lösung wird durch Kochsalz das Natriumsalz des Farbstoffs als scharlachroter schwerer Krystallbrei aus kleinen glänzenden Nädelchen bestehend nahezu vollständig ausgesalzen.

Säuren fällen aus der Lösung die freie Farbsäure in violettroten voluminösen Flocken, die bei längerem Stehen unter Wasser, schneller beim Kochen mit Wasser

[1]) Annal. 257, 21.

als schwere dunkelstahlblaue, prachtvoll glänzende Krystallnadeln zu Boden sinken. Die Farbsäure löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem.

2. Paraamidotetrahydrochinolin.



Die Farbsäure wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt, bis die dunkelrote Farbe verschwunden war, dann die Spaltbase mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren wurde sie als bald erstarrendes Oel erhalten. Nach dem Aufstreichen auf Thon krystallisirte man sie aus Benzol um und erhielt sie in farblosen, glasglänzenden, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzpunkt 97°. Die schwach essigsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Smaragdgrün übergeht — es zeigt also die Eigenschaften des von Ziegler[1]) auf mehrfache Weise erhaltenen Paraamidotetrahydrochinolins.

II. Tetrahydro-o-toluchinolin.

1. Orthotoluchinolin.

$C_{10}H_9N$.

Dieses bereits von Scraup dargestellte Chinolin wurde nach dessen kurzen Angaben[2]) folgendermassen

[1]) Berichte. XXI. 862.

[2]) Monatshefte, 2. 153.

dargestellt. In einem geräumigen Rundkolben werden 25 gr o Nitrotoluol, 38 gr o-Toluïdin und 120 gr Glycerin allmählich mit 100 gr concentrirter Schwefelsäure übergossen und am Rückflusskühler im Oelbad erhitzt. Bei etwa 160° beginnt eine Siedereaction, welche aber nicht zu heftig wird und auch durch Wegnahme der Flamme leicht gemildert werden kann; man erhält nun die Temperatur des Oelbads noch 4—5 Stunden auf 160—170°, damit der dunkelbraun gefärbte Inhalt des Kolbens immer im Sieden bleibt. Hierauf wird mit derselben Menge Wasser verdünnt und durch einen starken Dampfstrom das unveränderte Nitrotoluol übergetrieben. Nachdem dasselbe entfernt, macht man die Flüssigkeit mit festem Aetznatron stark alkalisch und treibt das Chinolin mit Wasserdampf über. Das Destillat wird sauer eingedampft, die salzsaure Lösung des Chinolins in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt, kurze Zeit stehen gelassen und dann gekocht, damit das unveränderte Toluïdin zerstört wird. Man macht nun wieder alkalisch und unterwirft das Chinolin nochmals der Destillation mit Wasserdampf, wobei dasselbe als farbloses Oel übergeht. Es wird in Aether aufgenommen, die Lösung mit Kali getrocknet und das Chinolin nach dem Verdampfen destillirt. Ausbeute 22 gr[1]). Es geht als nahezu farbloses Oel von 244—245° (720 mm)[2]).

Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, sehr wenig löslich in Wasser, ohne Einwirkung auf Lackmus, von chinolinähnlichem Geruch.

---

[1]) Nach den neusten Angaben von Nölting u. Trautmann, Ber. 23. 3654 kann durch sehr langes Kochen fast quantitative Ausbeute erzielt werden.

[2]) Scraup 247.3°—248.3° (751.3 mm).

An der Luft färbt es sich ganz allmählich etwas dunkler.

Hydrirung des o-Toluchinolins.

2. Tetrahydro-o-toluchinolin.

$C_{10}H_{13}N$.

55 gr Zinngranalien wurden mit 100 gr 38 %iger Salzsäure übergossen und erwärmt; dann gab man allmählich eine Lösung von 20 gr o Toluchinolin in 100 gr Salzsäure zu. Schon nach Zusatz einer geringen Menge der Lösung schied sich ein Brei von feinen Nädelchen aus, so dass zur Verdünnung noch 100 gr Salzsäure zugegeben wurde. Ein Teil des Zinns wurde von den Krystallen derart eingeschlossen, dass es der Einwirkung entzogen wurde, es musste desshalb noch eine entsprechende Menge Zinn zugesetzt werden. Die ausgeschiedene Krystallmasse ging gegen das Ende der Operation wieder teilweise in Lösung. Man kochte nun bis alles Zinn in Lösung war, liess erkalten und saugte die ausgeschiedene Krystallmasse ab, zersetzte dieselbe mit Natronlauge und trieb die ausgeschiedene Base mit Wasserdampf über. Aus dem Filtrat vom Zinndoppelsalz konnte ebenfalls noch eine geringe Menge der Base gewonnen werden.

Das Destillat, in dem sie als schwach gelb gefärbtes Oel enthalten war, wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und destillirt. Die Base ging von 255—257° (717 mm) als nahezu farbloses, stark lichtbrechendes Oel über, das sich bald gelblich färbt; es erstarrt auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat;

0,1592gr Substanz ergaben 0,4759gr CO_2 und 0,1258gr H_2O

Gefunden	berechnet für $C_{10}H_{13}N$
81,53% C	81,63% C
8,79% H	8,84% H

a) Salzsaures Tetrahydro-o-toluchinolin.

$C_{10}H_{13}N$. HCl.

Die Base wurde in trockenem Äther gelöst und in diese Lösung unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Salz schied sich in undeutlichen schneeweissen Kryställchen aus; es wurde abfiltrirt und mit Äther gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, es ist nämlich in heissem bedeutend leichter als in kaltem löslich, wurde das Chlorhydrat in wunderschönen diamantglänzenden dünnen Täfelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°. Die Ausbeute an reinem Chlorhydrat betrug 7,5 gr aus 10 gr Orthotoluchinolin.

In Chloroform, besonders in heissem, ist es sehr leicht löslich, ebenso in Wasser, dagegen unlöslich in Äther, Benzol, Ligroïn.

Die wässerige Lösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt gibt mit Kaliumbichromat erst eine tiefbraungelbe Färbung, nach einiger Zeit dunkelbraungrün, mit Eisenchlorid anfangs gelbbraun, dann dunkelbraun mit olivengrüner Nuance.

Die Analyse ergab:

0,3109 gr Substanz	0,2404 gr AgCl
gefunden	19,13% Cl
berechnet für $C_{10}H_{13}N$, HCl	19,35% Cl

b) Acetylverbindung von Tetrahydro-o-Toluchinolin.

$C_{10}H_{12}N \cdot C_2H_3O$.

Die freie Base wurde mit Essigsäureanhydrid in geringem Überschuss etwa eine Stunde am Luftkühler gekocht, mit überschüssigem Wasser zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids über Nacht stehen gelassen, dann mit Natronlauge unter Kühlung eben alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde destillirt, wobei die Acetylverbindung als farbloses Öl übergeht, das leicht zu schönen glasglänzenden Prismen erstarrt. Dieselben färben sich bald bläulich.

Siedepunkt 297—299° bei 718 mm, Schmelzpunkt 53—54°.

Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering; sehr leicht löslich ist die Acetylverbindung in Alkohol, Ligroïn, Chloroform, Benzol; sie krystallisirt daraus in glasglänzenden Prismen oder Nadeln.

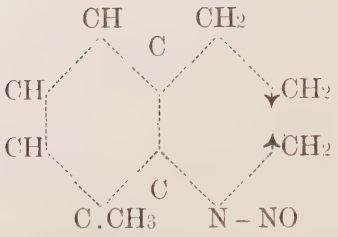
Bei der Analyse ergaben 0,1304 gr 8,6 ccm Stickstoff bei einem Druck von 709 mm und einer Temperatur von 4,5°.

Gefunden	7,53% N
berechnet für $C_{10}H_{12}N \cdot C_2H_3O$	7,41% N

c) Nitrosoverbindung des Tetrahydro-o-Toluchinolins.

$C_{10}H_{12}N—NO$.

Als secundäre Base liefert das Tetrahydro-o-toluchinolin bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosoderivat.



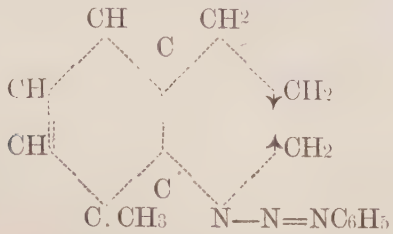
Zur Darstellung desselben wurde 1 gr Hydrochlorat in wenig Wasser gelöst und dazu unter Kühlung allmählich unter gutem Umrühren eine Lösung von 0,37 gr reinem Natriumnitrit gegeben. Die Lösung trübt sich und es scheidet sich ein gelblich gefärbtes Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wird verdunstet, wobei die Nitrosoverbindung in nahezu farblosen, dünnen sechsseitigen Tafeln zurückbleibt. Es zeigt die Liebermann'sche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure.

In Alkohol, Äther, Ligroïn, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in dünnen glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 50—51°. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung wurden wunderschöne dicke glasglänzende Prismen erhalten; welche, soweit die sehr flächenreichen, aber sehr ungleichmässig entwickelten verkümmerten Krystallexemplare erkennen liessen, dem monoklinen System anzugehören schienen.

Das Resultat der Analyse war: 0,2165 gr Substanz lieferte 37 ccm N bei einem Druck von 711 mm und einer Temperatur von 6,5°;

gefunden	16,13% N
berechnet für $C_{10}H_{12}N—NO$	15,91% N

d) Diazoamidoverbindung des Tetrahydro-o-toluchinolins.



2 gr Hydrochlorat der Base wurde in wenig Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 7 gr Natriumacetat gegeben, worauf sich natürlich die freie Base ausscheidet. Zu der Emulsion gab man unter Kühlung und gutem Umschütteln eine möglichst wenig saure Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid. Es entsteht sofort eine orangegelbe Trübung und es setzt sich beim Schütteln an den Wänden des Kölbchens ein orangegelbes Öl fest. Nachdem man das Gemisch noch einige Zeit unter zeitweisem Schütteln in der Kälte stehen gelassen hatte, nahm man das rote Öl in Äther auf.

Der Versuch, die ätherische Lösung mittelst sehr verdünnter Salzsäure von etwaig unveränderter Base zu befreien, misslang, da sich unter dem Einfluss selbst der sehr verdünnten Säure ein grosser Teil der Diazoamidoverbindung zu einem Farbstoff umlagerte.

Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde verdunstet, wobei ein Brei von feinen Nädelchen zurückblieb, der auf Thon nur eine kleine Menge hübscher gelber Nädelchen vom Schmelzpunkt 99° [1]) hinterliess.

[1]) Zum Umkrystallisiren reichte die Menge nicht aus.

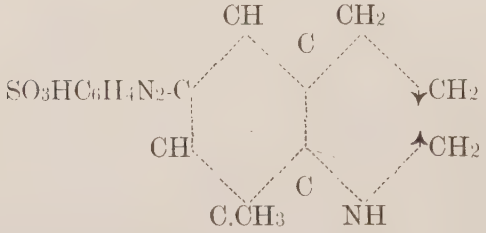
Dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroïn und Benzol, unlöslich in Wasser.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe sofort violettrot, infolge Umlagerung in den Farbstoff.

Beim Eintragen in geschmolzenes Resorcin tritt sofort Rotfärbung infolge von Azofarbstoffbildung auf.

$$C_{10}H_{12}N-N_2C_6H_5 + C_6H_4(OH)_2$$
$$= C_{10}H_{12}NH + C_6H_3\begin{matrix}-(OH)_2\\-N_2\ C_6\ H_5\end{matrix}$$

3. Tetrahydro-o-toluchinolin-p-azobenzol-sulfosäure.



2 gr Hydrochlorat von Tetrahydro-o-toluchinolin wurden in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung 2 gr Diazobenzolsulfosäure, mit wenig Wasser sehr fein angerieben, allmählich zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und es scheiden sich bald braunviolette flimmernde Nädelchen von metallisch stahlblauem Oberflächenschimmer aus. Zur vollständigen Abscheidung lässt man noch einige Stunden stehen und filtrirt den Farbstoff ab; in dem gelbbraunen Filtrat ist nur noch wenig Farbstoff gelöst, es fällt auch auf Zusatz von Kochsalz nichts mehr aus.

Auch in heissem Wasser ist die Farbsäure nur wenig mit orangeroter Farbe löslich; sehr leicht in Alkalien mit dunkelorangeroter Farbe; gibt man zur heissen alkalischen Lösung Säure, so fällt die Farbsäure aus der jetzt mehr weinroten Lösung in federartig zusammenhängenden dunkelvioletten Nädelchen aus.

In Alkohol ist die Farbsäure ziemlich schwer mit fuchsinroter Farbe löslich. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, man erhielt aus obigen Mengen 3,1 gr Farbsäure.

Der Farbstoff färbt Wolle in schwach saurem Bade ähnlich wie Orange I, nur etwas matter.

Das Natriumsalz erhält man, wenn man die Farbsäure in verdünnter Natronlauge löst und mit Kochsalz aussalzt. Es fällt in ziegelroten Flocken aus, die bald flimmernd werden, nach einiger Zeit sind deutlich dünne stark glänzende Blättchen von grünem Oberflächenschimmer zu erkennen. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Analyse der Farbsäure:

I 0,2228 gr Substanz = 24,7 ccm N 718 mm 17°
II 0,1803 gr „ = 20,5 ccm N 716,5 mm 20°

Gefunden I 12,15% N
II 12,25% N

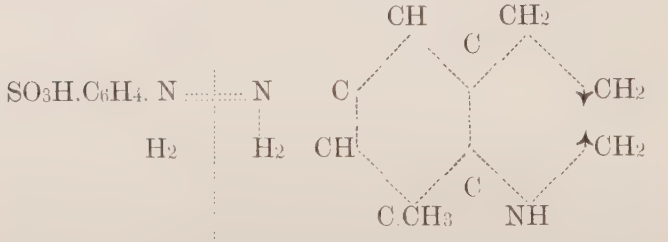
Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3C_6H_4SO_3H$ 12,69% N

Spaltung des Farbstoffs.

4. Salzsaures p-Amidotetrahydro-o-toluchinolin.

Der Farbstoff wird mit Wasser sehr fein gerieben und mit etwa 30 ccm auf 1 gr aufgekocht, zu dem Gemisch wird unter fortwährendem Kochen von einer

Lösung von 40 gr Zinnchlorür in 100 gr starker Salzsäure soviel gegeben, bis die tiefrote Farbe verschwunden ist. Unterdessen ist alles in Lösung gegangen und deren hellgelbe Farbe ändert sich nicht mehr; es waren etwa 8 ccm Zinnchlorür nötig auf 1 gr Farbstoff. Derselbe ist nun gespalten in das Paraamidoderivat der Base und Sulfanilsäure.



Die abgekühlte Lösung wird mit Natronlauge übersättigt, wobei sulfanilsaures Natron in Lösung bleibt, während die Base ausgeäthert werden kann, was aber wegen der Löslichkeit derselben in Wasser 4—5 mal geschehen muss. Die ätherische Lösung wird mit Kali getrocknet und in dieselbe trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt ein schmutziger Niederschlag, der aber bald heller wird, schliesslich nur noch schwach fleischfarben ist. Derselbe muss so rasch wie möglich filtrirt werden, da er sehr schnell verschmiert. Man bringt ihn desshalb sofort auf ein Thonteller, damit der Äther rasch verdampft und aufgesaugt werde, und schnell in einen Kolben, in dem man ihn mit Alkohol übergiesst. Da sich das Salz auch beim Kochen in Alkohol sehr schwer löst und dann die unangenehme Eigenschaft hat, beim Erkalten und selbst nach starkem Eindampfen nicht auszukrystallisiren, wurde es mit Alkohol gekocht und tropfenweise mit Wasser versetzt,

bis das Salz eben in Lösung ging; dann setzt man Äther zu bis zur beginnenden Trübung und lässt krystallisiren. Dabei erhält man sehr schöne glasglänzende Prismen, zum Teil ziemlich grosse. Erst sind die Krystalle gelblich gefärbt, nach nochmaliger Reinigung wurden sie farblos erhalten. Sie schmelzen bei 310° noch nicht. Wird die wässrige Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure versetzt, färbt sie sich prachtvoll smaragdgrün.

Ziegler[1]) gibt kurze Notizen über dasselbe Salz, das er durch Reduction von p-Nitrosotetrahydro-o-toluchinolin erhalten hat; dasselbe stimmt auch in seinen Reactionen und in der Analyse mit dem meinigen überein; während aber Ziegler den Schmelzpunkt 166° angibt, schmilzt das von mir dargestellte Salz, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 300° noch nicht.

Herr Dr. de Neufville hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung mehrerer Körper dieser Arbeit zu übernehmen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Das Resultat seiner Untersuchung besagt über diesen Körper folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}3876 : 1 : 1{,}8830$

$\beta = 77° 46{,}9'$

Beobachtete Formen: $\omega = (111)$;

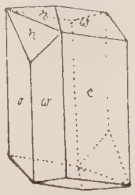
$o = (\bar{1}11)$, $c = (001)$, $n = (120)$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis ausgebildet und ist die letztere fast immer etwas gekrümmt. Die Reflexe am Goniometer waren ziemlich gut.

---

[1]) Berichte XXI, 821.

$n : n = (120) : (1\bar{2}0)$ 98° 48,
$c : n = (001) : (120)$ 82° 5,
$c : \omega = (001) : (111)$ 67° 19,
$\omega : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$ 116° 39,
Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.



Die Analyse zeigt das Vorliegen einer zweiwertigen Base:

0,2386 gr Substanz	0,2889 gr AgCl
gefunden	29,95% Cl
berechnet für $HCL.NH_2C_{10}H_{11}NH.HCL$	30,21% Cl

Zum Beweis dafür, dass die Spaltbase die Eigenschaften eines Paradiamins besitzt, dienen folgende Reactionen:

1. Löst man das Chlorhydrat in Wasser, säuert mit Salzsäure etwas an, versetzt mit Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser intensiv violett; es hat sich ein dem Lauth'schen Violett entsprechender Farbstoff gebildet.
2. Oxydirt man die Spaltbase in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Anilin mit einigen Tropfen Kaliumbichromat in der Kälte, so entsteht eine intensiv grüne Färbung infolge Bildung eines Indaminfarbstoffs.
3. Letzterer wird bei Gegenwart von Anilin und weiterer Oxydation mit Kaliumbichromat in der

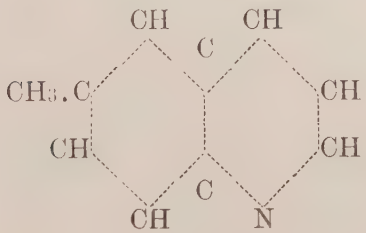
Wärme in einen rein roten Farbstoff, ein Safranin, übergeführt.

4) Versetzt man die Lösung der salzsauren Spaltbase mit salzsaurem Metatoluylendiamin und oxydirt mit einigen Tropfen Kaliumbichromat, so entsteht sofort eine tiefblaue Färbung und Abscheidung dunkelblauer Flocken eines Indamins, das dem Toluylenblau entspricht; beim Kochen geht dieser Farbstoff infolge weiterer Oxydation allmählich über violett in rein rot über, es hat sich nun ein Toluylenrot gebildet.

Diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber, dass eine Substanz vorliegt, die einem Paradiamin vollständig entspricht.

III. Tetrahydro-p-Toluchinolin.

1. Paratoluchinolin.



Dieses Chinolin ist ebenfalls von Scraup[1]) dargestellt worden und wurde auf ganz analoge Weise wie beim obenerwähnten Isomeren verfahren.

Zur Anwendung kamen 50 gr p-Nitrotoluol, 76 gr p-Toluïdin, 240 gr Glycerin und 200 gr concentrirte Schwefelsäure. Die Reactionserscheinungen waren ganz dieselben wie oben. Beim Übertreiben des unver-

[1]) Monatshefte 2. 158.

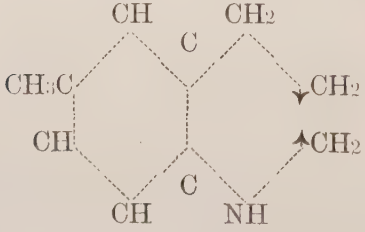
änderten Nitrotoluols wurde hier beobachtet, dass, nachdem im Destillat der Geruch nach Nitrotoluol verschwunden war, noch ein fester Körper, weisse stark glänzende Blättchen, übergeht, der schwach basische Eigenschaften besitzt, vom Schmelzpunkt 80°. Weiteres konnte wegen der geringen Menge nicht festgestellt werden (Ditolylamin?).[1]) Das mit Wasserdampf aus der alkalischen Flüssigkeit übergetriebene Chinolin wurde wie oben weiter behandelt und schliesslich als stark lichtbrechende vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 58 gr = 57 % der berechneten Menge.

Siedepunkt[2]) ist sehr konstant bei 256° bei 715 mm. Es färbt sich sehr bald etwas gelblich. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, ohne Einwirkung auf Lackmus, von Chinolin ähnlichem Geruch.

Hydrirung des p-Toluchinolins.

2. Tetrahydro-p-Toluchinolin.



70 gr Zinn wurden mit 115 gr starker Salzsäure übergossen und in einem Rundkolben erwärmt, dann allmählich eine Lösung von 25 gr p-Toluchinolin in 115 gr Salzsäure zugegossen und fortwährend gekocht.

[1]) Girard Laire Chapoteaut, Annal. 140. 346. Gerber, Ber. 6. 446. Beilstein, II. 336.

[2]) Scraup, 257,4—258,6° (745 mm).

Später, nachdem die Wasserstoffentwicklung etwas nachgelassen hatte, wurden noch 115 gr Salzsäure zugegeben und bis zur vollständigen Lösung des Zinns gekocht. Die Lösung wurde bis auf die Hälfte der ursprünglichen Menge eingedampft, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei strahlenförmig angeordneter Krystallnadeln erstarrte. Letztere wurden abgesaugt, mit Wasser aufgeschlämmt und mit Natronlauge zersetzt. Die mit Wasserdampf als gelblich gefärbtes Öl übergehende Base wurde, da sie immer noch mehr oder weniger unhydrirtes Chinolin enthält, nochmals mit Zinn und Salzsäure behandelt. Das nun erhaltene Produkt ging beim Destilliren mit Wasserdampf unter guter Kühlung sofort in festem Zustand, in weissen, stark atlasglänzenden, bläulich fluorescirenden Blättchen über. Es wurde in Äther aufgenommen, und die mit Kali getrocknete Lösung destillirt. Die Base geht zwischen 261 und 263° über, der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 262,3° bei 712 mm Druck. Sie erstarrt rasch zu silberweissen, atlasglänzenden prismatischen Tafeln. Bei langsamem Erkalten oder beim Krystallisiren aus unreinerem Produkt erhält man sie in prächtigen bis zu 2 □cm grossen stark lichtbrechenden rhombischen Tafeln.

Aus Ligroïn wird sie in atlas- bis silberglänzenden Blättchen erhalten, ebenso aus Alkohol, Chloroform, Benzol, worin sie mit grösster Leichtigkeit löslich ist. Sehr wenig löslich in Wasser; aus sehr verdünnter saurer Lösung wird sie beim Versetzen mit Natronlauge in breiten dünnen benzoësäureähnlichen Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt 38°.

Das Ergebniss der Analyse war: 0,2098 gr Substanz = 0,1702 gr H_2O 0,6277 gr CO_2

gefunden	berechnet für $C_{10}H_{13}N$
C = 81,66%	81,63%
H = 8,91%	8,84%

a) Salzsaures Tetrahydro-p-Toluchinolin. $C_{10}H_{13}N$, HCl.

In die trockene ätherische Lösung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet und das in feinen weissen Nädelchen abgeschiedene Salz abfiltrirt und mit Äther gewaschen. Umkrystallisirt wurde das Salz aus möglichst wenig Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, man erhält es daraus in langen seidenglänzenden feinen weissen Nadeln, besser noch, wenn man zu der kalt gesättigten alkoholischen Lösung Äther setzt bis zur beginnenden Trübung und dann ruhig stehen lässt, in bis zu 2 cm langen Nadeln; unter besonderen Bedingungen wurde das Salz auch in mehr oder weniger grossen glasglänzenden Prismen erhalten.

In kaltem wie heissem Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt aus der sehr stark eingedampften Lösung in radial angeordneten feinen atlasglänzenden Nädelchen. In kaltem Chloroform schwer, in heissem leicht löslich, krystallisirt daraus wie aus Alkohol. Unlöslich in Äther, Ligroïn, Benzol.

Schmelzpunkt 189°.

Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrotbraune Färbung mit olivegrünem Schimmer, der allmählich mehr hervortritt, nach einiger Zeit dunkel bräunlich olivegrün, nach einigem Stehen rein olivegrün; die saure Lösung wird mit Eisenchlorid allmählich gelbbraun. Mit Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure erhält man nach einigen Augenblicken

eine tiefrotbraune, dann dunkelbordeauxrote Färbung, die allmählich einen grünlichen Farbenton annimmt.

Bei der Analyse ergaben 0,1488 gr Substanz 0,1178 gr Cl.

Gefunden	19,82% Cl
Berechnet für $C_{10}H_{13}N$, HCL	19,35% Cl

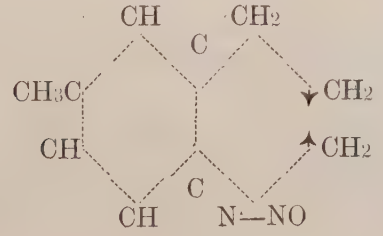
b) Acetylverbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.

$C_{10}H_{12}N.\ C_2H_3O.$

Die Base wird mit derselben Menge Essigsäureanhydrid gekocht (etwa eine Stunde), das überschüssige Essigsäureanhydrid durch längeres Stehen mit Wasser zersetzt und dann mit Natronlauge unter Kühlung neutralisirt. Die Acetylverbindung, die sich als Öl ausgeschieden hat, wird in Äther aufgenommen und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung destillirt. Die Acetylverbindung geht als schwach gelbliches Öl zwischen 302° und 305° bei 919 mm über. In einer Kältemischung wird es wohl sehr dickflüssig, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Mit der Zeit bräunt es sich etwas.

Die Analyse stimmte für $C_{10}H_{12}NC_2H_3O$. 0,2471 gr Substanz ergaben 16,4 ccm N bei 710 mm Druck und 5,6°; gfdn. 7,56 % N, berechn. 7,41 % N.

c) Nitrosoverbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.



Dieses Derivat wird auf ganz analoge Weise wie das Nitrosotetrahydro-o-toluchinolin erhalten. Durch Einwirkung von 0,37 gr Natriumnitrit auf 1 gr Hydrochlorat des Tetrahydro-p-toluchinolins in wässeriger Lösung scheidet es sich als ein schwach gelb gefärbtes Öl ab. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten schwach gelb gefärbte dünne Tafeln.

Die Liebermann'sche Reaction bestätigt das Vorhandensein einer Nitrosoverbindung. Schmelzpunkt 65°. Schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Ligroïn, krystallisirt daraus in übereinandergeschobenen Lamellen beim allmählichen Verdunsten der Mutterlauge in prachtvollen bouquet- oder fächerartig von einem Punkt ausgehenden bis 2 cm langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, krystallisirt daraus in ganz schwach strohgelb gefärbten langen, ziemlich platten Nadeln und Prismen. Bei langsamem Verdunsten wird sie in sehr schönen grossen Prismen erhalten.

Herr Prof. Dr. Haushofer hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Sein Resultat war: Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, Combination der basischen Fläche c mit dem Orthopinakoïd a und dem negativen Hemidoma r. Als charakteristische Winkel sind gemessen

$$a : c = 108^0\ 41',$$

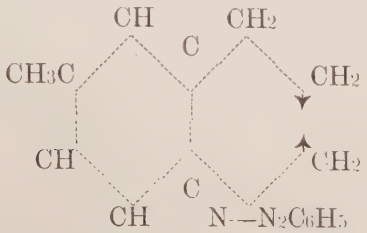
$$a : r = 144^0\ 30'.$$

Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale gestreckt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,4836 g Substanz = 68,3 ccm N bei 711,5 mm Druck und 10°

gefunden	15,82% N
berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O$	15,91% N

d) Diazoamidoverbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.



1 gr der Base wird in Wasser, das 2,5 gr Natriumacetat gelöst enthält, aufgeschlämmt und allmählich mit einer möglichst schwach sauren Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid unter Kühlung und Umschütteln versetzt. Es scheidet sich hier ebenfalls ein an den Wänden festhaftendes orangegelbes Oel ab, das in Aether aufgenommen wird. Beim Waschen der ätherischen Lösung mit ganz verdünnter Salzsäure zeigt sich schon ein grosser Unterschied dieser Diazoamidoverbindung und der des Tetrahydroorthotoluchinolins: während dieser Reinigungsprocess dort wegen der sehr leichten Umlagerungsfähigkeit in den Farbstoff nicht angewendet werden konnte, färbt sich hier die Salzsäure nur schwach himbeerrot, die Umlagerung geht also hier bei weitem nicht so leicht vor sich.

Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt die Diazoamidoverbindung in nadelförmigen Krystallen, die aus Alkohol in schwach strohgelben, sehr schönen atlasglänzenden, flachen Nadeln krystallisiren. Schmelzpunkt 73°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol.

Analyse: 0,1157 gr Substanz, 17,5 ccm N bei 718 mm und 8° C.

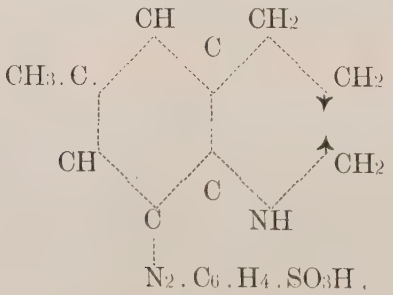
gefunden	17,28% N
berechnet für $C_{10}H_{12}N_3C_6H_5$	16,73% N

Zersetzung mittelst Säure: Erwärmt man die Diazoamidoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so schmilzt sie, es findet Stickstoffentwicklung statt, ohne wesentliche Farbstoffbildung, und es entsteht Phenol und Tetrahydro-p-Toluchinolin. Ersteres wurde aus der sauren Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst der Violettfärbung mit Eisenchlorid, letzteres aus der nachher alkalisch gemachten Flüssigkeit abgeschieden und mittelst der charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat nachgewiesen.

Ausserdem zeigt die Verbindung die für Diazoamidoverbindungen charakteristischen Farbstoffbildungen beim Eintragen in geschmolzenes Resorcin oder in α-Naphtylamin in Eisessiglösung.

$$C_{10}H_{12}N - N_2C_6H_5 + C_{10}H_7NH_2 = C_6H_5N_2 - C_{10}H_6 - NH_2 + C_{10}H_{12}NH$$

3. Tetrahydro-p-Toluchinolin-o-azobenzolsulfosäure.



3 gr salzsaures Tetrahydro-p-Toluchinolin wurden in 40 gr Wasser gelöst und dazu 2 ccm starke Salzsäure (40 %) gegeben. Dann wurden 3 gr Diazobenzolsulfosäure mit Wasser möglichst fein zerrieben und in 100 gr Wasser aufgeschlämmt unter Kühlung allmählich zugesetzt. Erst tritt gar keine Färbung auf, dann wird die Lösung allmählich grünlich grau, welche Farbe über grauviolett in rein violett übergeht. Nach 1/2 bis 1 Stunde, nachdem alle Diazobenzolsulfosäure zugesetzt war, färbte sich die Lösung bräunlichgrün und es schied sich ein schweres krystallinisches schwarzes Pulver ab. Mit einem Glasstab wird an den Wänden des Gefässes ein metallisch violetter Strich erhalten. Man liess nun noch längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen; nach etwa 20 Stunden war die Diazobenzolsulfosäure vollständig verschwunden, während unterdessen eine ganz geringe Gasentwicklung zu beobachten war. Die nunmehr abfiltrirte Farbsäure ist in trockenem Zustand ein tief dunkel violettes, fast schwarzes Krystallpulver, und zwar wurden aus obigen Mengen 2,3 gr[1]) desselben erhalten.

Die Farbsäure ist unlöslich in Aether, dagegen ziemlich löslich in Alkohol und auch etwas in Wasser mit tiefweinroter Farbe auf Zusatz von Säuren violett; in Eisessig löst sie sich rotviolett, in concentrirter Schwefelsäure tiefkirschrot; in Natronlauge ebenfalls tiefkirschrot, das Natronsalz scheidet sich aus der concentrirten Lösung in prächtig bordeauxroten Krystallnädelchen von metallisch braungrünem Oberflächenschimmer ab. Auf Zusatz von Säuren wird die Lösung des Natronsalzes violett und bei hinreichender Concentration scheidet sich die Farbsäure ab.

[1]) Aus 2,1 gr Chlorhydrat; vergl. p. 51.

Wolle wird in schwach saurem Bade sehr schön bordeauxrot gefärbt.

Bei der Analyse ergaben

0,2838 g Substanz 30,7 ccm N bei 725 mm und 10°.

Gefunden	12,35% N
berechnet für $C_{10}H_{12}N_3C_6H_4SO_3H$	12,69% N

Spaltung des Farbstoffs.

4. Salzsaures o-Amidotetrahydro-p-Toluchinolin.

Da manche Orthofarbstoffe die Eigenschaft haben, beim Kochen mit Säuren die Base unter Stickstoffentwicklung zurückzubilden, so wurde der vorliegende Farbstoff nicht mit Zinnchlorür und Salzsäure, sondern mit Zinkstaub in alkalischer Lösung reducirt. Zu dem Zweck wurde er in Portionen von je 1 gr mit verdünnter Natronlauge zum Kochen erhitzt, dann setzte man unter Umschütteln Zinkstaub zu, bis die rote Farbe vollständig verschwunden und die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt blieb. Dieselbe wurde mehrmals ausgeäthert und in die getrocknete ätherische Lösung der Spaltbase trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die zuerst ausgeschiedenen Flocken waren noch schmutzig grün gefärbt, die Hauptmenge jedoch ist schwach rötlich. Da bei dem Versuch, das Salz abzufiltriren, fast die ganze Menge verschmierte, wurde sogleich, nachdem hinreichend Salzsäure eingeleitet war, etwas Alkohol zugesetzt und der Äther abdestillirt und zwar möglichst rasch. Wenn die richtige Menge Alkohol zugesetzt war, ging das Salz während des Abdestillirens des Äthers in Lösung und krystallisirte beim Erkalten wieder

teilweise aus, wenn nicht, so musste entweder noch Alkohol zugesetzt oder ein Teil desselben abdestillirt werden. Das Salz wurde auf diese Weise in rötlich oder gelblich gefärbten, hübschen glasglänzenden Prismen erhalten, und zwar war die Ausbeute 2,1 gr aus 5 gr Farbsäure. Das Salz zersetzt sich bei 216° unter Gasentwicklung,

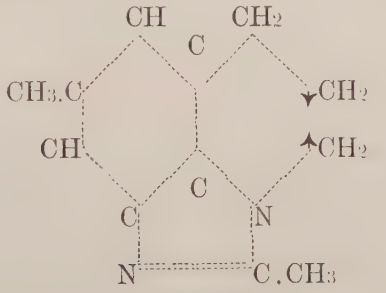
Nochmals umkrystallisirt war es farblos. Die neutrale Lösung gibt mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid und Kaliumbichromat, eine[1]) tiefbordeauxrote Färbung, mit einem Tropfen Salpetersäure beim Erwärmen tiefbordeauxrot beim Erkalten gelb; wenig Chlorkalk bringt ebenfalls eine tiefrote Färbung hervor, bei weiterem Zusatz wird die Lösung gelb und trübt sich beim Erwärmen.

Dass eine zweisäurige Base vorliegt zeigt deutlich die Analyse:

I. 0,1823 gr Substanz lieferten 0,2225 gr AgCl
II. 0,1653 gr „ „ 17,6 ccm N
bei 722 mm und 9°

Gefunden	berechnet für $C_{10}H_{14}N_2 2HCl$
12,1% N	11,91% N
30,19% Cl	30,21% Cl

5) α-Methyl-m-methylchinimidazol.[2])



[1]) für o. Diamine charakteristische.

[2]) Ueber Stellungsbezeichnung vergl. pag. 66 Anm.

Wie bereits früher gesagt, hat das o-Amidotetrahydro-p-toluchinolin alle Eigenschaften eines Orthodiamins, unter anderem liefert es mit Essigsäure obiges Condensationsprodukt.

Um dasselbe zu erhalten, wurden 0,8 gr salzsaures o-Amidotetrahydro-p-toluchinolin mit 1 gr Natriumacetat (geschmolzenem) und 2 gr Eisessig etwa 1/4 Stunde am Luftkühler gekocht, das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die dadurch ausgeschiedenen gelbbraunen Flocken werden der Flüssigkeit durch öfteres Ausäthern entzogen, und die mit Kali getrocknete ätherische Lösung verdunstet. Es hinterbleiben schwach gelblich gefärbte seideglänzende Nadeln.

Dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in heissem Ligroïn; beim Erkalten krystallisirt der Körper daraus in langen schneeweissen Nadeln oder sehr hübschen, kleinen, flachen, glasglänzenden Prismen.

In verdünnten Säuren ist der Körper sehr leicht löslich und wird durch Alkalien wieder ausgefällt; er ist also eine Base und keine Acetylverbindung und da die Lösung mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat keine Färbung gibt, kann auch nicht unveränderte o-Amidobase vorliegen.

Schmelzpunkt 162°.

Da die Substanz für eine Stickstoffbestimmung nicht ausreichte, wurde die Base in das Chlorplatinat verwandelt. Zu dem Zweck wurde die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, worauf das im kalten Wasser schwerlösliche Chlorplatinat in hellorangegelben, glasglänzenden Nadeln ausfiel. Dasselbe kann aus heissem

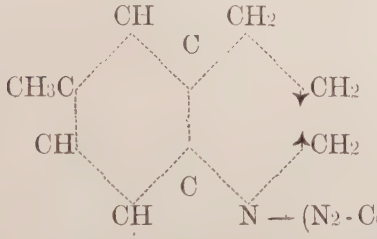
Wasser, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt werden.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet; 0,1495 gr Substanz ergaben 0,0374 gr Pt = 25,02%

berechnet für

$2C_{10}H_{11}N_2C_2H_3HCl,PtCl_4$ 24,93%

6. Sulfurirte Diazoamidoverbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.



Dieser Körper bildet sich, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, neben der Azobenzolsulfosäure bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Tetrahydro-p-Toluchinolin selbst in saurer Lösung.

Das Natronsalz dieser Diazoamidoverbindung erhält man verunreinigt durch das Natronsalz des Farbstoffs, wenn man die von der Farbsäure abfiltrirte Lösung, die dunkelrotbraun gefärbt ist, mit Natronlauge neutralisirt. Zunächst wurde die dunkelbordeauxrote Flüssigkeit ausgeäthert, um sie von unverändertem Tetrahydro-p-Toluchinolin zu befreien; es wurden 0,9 gr Base zurückgewonnen bei einer Portion, wo 3 gr Hydrochlorat mit 3 gr Diazobenzolsulfosäure angesetzt waren. Nachdem ausgeäthert ist, wird mit concentrirter Kochsalzlösung partiell [1]) ausgesalzen, wobei hellrote

[1]) wobei zuerst Diazoamidoverbindung ausfällt.

Flocken ausfallen. Es ist das das Natriumsalz der Diazoamidoverbindung gefärbt durch Farbstoff.

Das Baryumsalz erhält man, wenn man das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser löst und Chlorbaryumlösung zusetzt; es fällt alsdann in schwach rötlich gefärbten Flocken, die bald in flimmernde Blättchen übergehen, aus; das ganz reine Salz ist weiss.

Die Analyse ergab:

0,1928 gr Substanz = 0,0551 gr BaSO

gef. 16,81% Ba, ber. f. $C_{10}H_{12}N$ 17,18%

$Ba^1/_2O_3SC_6H_4N_2$

Das Natronsalz kann auch noch weiter gereinigt werden, wenn man das gepulverte Salz auf dem Wasserbad mit concentrirter Schwefelammoniumlösung erwärmt, wobei der Farbstoff allein zerstört wird, während die Diazoamidoverbindung beim Aussalzen in gelben Flocken gewonnen wird.

Deutlich zeigt sich die Natur der Verbindung in folgenden Reaktionen, die unzweifelhaft feststellen, dass Diazoamidoverbindung vorliegt.

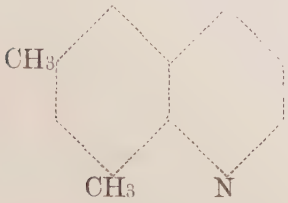
Trägt man das Natriumsalz in heisse verdünnte Säure ein, so findet Stickstoffentwicklung statt und beim Ausäthern der alkalisch gemachten Flüssigkeit wird eine Base gewonnen, die durch die Reaktionen mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat als Tetrahydro-p-Toluchinolin erkannt wird.

Beim Schmelzen mit Resorcin erhält man einen gelbroten und mit a-Naphtylamin einen violetten Farbstoff.

Ich verweise übrigens auf die später kommende Abhandlung derselben Verhältnisse bei dem Monomethyl-p-Toluïdin, wo das merkwürdige Verhalten noch schöner beleuchtet wird.

IV. Tetrahydro-o-p-Xylochinolin.

1) o-p-Xylochinolin.



Dieses Chinolin wurde von Berendt[1]) nach der Scraup'schen Methode dargestellt.

Zur Darstellung wurden 40 gr a-symmetrisches m-Xylidin, 18 gr Nitrobenzol, 96 gr Glycerin und 80 gr concentrirte Schwefelsäure angewendet. Die Reaktion verläuft auf dieselbe Weise wie bei den früher beschriebenen Chinolinen. Beim Übertreiben des Nitrobenzols wurde nur eine geringe Menge desselben erhalten, ein Beweis dafür, dass dasselbe zum grössten Teil mit in Reaktion getreten war.

Die Ausbeute an reinem Chinolin betrug 30 gr = 57% der Theorie; der Siedepunkt wurde bei 264,5—265° bei 713 mm Druck beobachtet.[2])

Es ist wie die anderen Chinoline ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, ohne Einwirkung auf Lackmus. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Das Chlorid und Sulfat sind in Wasser schwerer löslich als die betreffenden Salze der Toluchinoline.

2. Hydrirung des Xylochinolins.

Die Reactionserscheinungen bei der Reduction des Xylochinolins waren ganz dieselben wie beim p-Tolu-

[1]) Berichte XVII. 2716.

[2]) Berendt 268°—69° (Druck?).

chinolin und wurde auch ganz auf dieselbe Weise verfahren. Zur Verarbeitung kamen 20 gr Xylochinolin, 50 gr Zinn und je 90 gr starke Salzsäure.

Die nach der zweiten Reduktion erhaltene Hydrobase wurde zur Darstellung des Hydrochlorats in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erkalten schied sich Hydrochlorat in sehr schönen, glasglänzenden Prismen ab. Es wurden solche bis zu $^3/_4$ gr schwer und mit modellähnlicher Ausbildung erhalten.

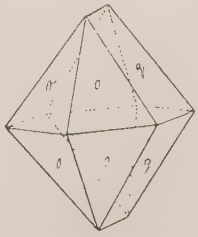
Herr Dr. de Neufville teilte mir über die krystallographischen Verhältnisse des Salzes folgendes mit:

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}6694 : 1 : 1{,}0880.$

Beobachtete Formen: $o = (111)$, $q = (021)$.

Ausserdem lagen noch Krystalle von prismatischem Habitus vor, die jedoch, mit Ätzfiguren bedeckt, am Goniometer nur schwache undeutliche Bilder gaben und desswegen nicht gemessen wurden.



Das gemessene Krystall war von pseudohexagonalem pyramidalen Aussehen und gab gute Bilder.

$o : o = 111 : 1\bar{1}1 =$	$59^0\ 22^1$	—
$o : o = 111 : 111 =$	$54^0\ 8^1$	—
$q : q = 021 : 021 =$	$49^0\ 30^1$	$49^0\ 22^1$
$o : q = 111 : 021 =$	$50^0\ 5^1$	$50^0\ 11^1$
	gemessen	berechnet.

Vollkommen spaltbar nach der Basis und Andeutung von Spaltbarkeit nach dem Brachydoma (0 2 1).

Dieses Salz gab aber mit Diazobenzolsulfosäure noch eine Rotfärbung, was, da sowohl Para- als Orthostellung besetzt ist, bei dem reinen Salz nicht anzunehmen war; diese Farbstoffbildung wurde desshalb einer Verunreinigung zugeschrieben. Es konnte ja auch bei dem Scraup'schen Process das Nitrobenzol bis zum Anilin reducirt worden sein und Chinolin gebildet haben, das dann natürlich als Tetrahydrochinolin Farbstoff lieferte.[1]) Das Chlorhydrat wurde desshalb mehrmals umkrystallisirt, die Farbreaction wurde immer schwächer und schliesslich nach dem sechsten Male des Umkrystallisirens färbte sich eine Probe erst nach längerem Stehen mit Diazobenzolsulfosäure schwach gelblich. Der Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid in der Kälte eine anfangs gelbgrüne, nach kurzer Zeit smaragdgrün werdende Färbung, die in der Hitze gelbbraun wird. Die saure Lösung entfärbt Eisenchlorid anfangs und gibt alsdann eine gelbgrüne Färbung, die beim Erwärmen wenig dunkler wird.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man nach einigem Stehen — heiss sofort — eine grünbraune Färbung.

Analysen:

I 0,2024 gr Substanz ergaben 0,1427 gr AgCl
II 0,2207 „ „ „ 0,1610 gr AgCl

Gefunden I 17,44% II 18,05% Cl
Berechnet für $C_{11}H_{15}N$. HCl 17,97% Cl

[1]) S. p. 26.

Die freie Base — Tetrahydro-o-p-xylochinolin — wurde aus dem umkrystallisirten Chlorhydrat durch Neutralisation mit Natronlauge, Ausäthern und Destilliren der getrockneten ätherischen Lösung gewonnen.

Es ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 272°—273° bei 720 mm.

Das Ergebniss der Analyse ist:

0,2041 gr Substanz ergaben

0,6124 gr CO_2 und 0,1761 gr H_2O

gef.	81,79% C 9,58% H	ber. f. $C_{11}H_{15}N$	81,99% C 9,32% H

a) Acetylverbindung von Tetrahydro-o-p-Xylochinolin.

$C_{11}H_{14}N.C_2H_3O$.

Dieselbe wurde durch Kochen der Base mit der doppelten Menge Eisessig während einer Stunde dargestellt und auf dieselbe Weise isolirt wie die früher beschriebenen Acetylverbindungen.

Siededunkt 313,5° bei 719 mm.

Farbloses Öl, das auch in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Nach längerer Zeit färbt es sich dunkler gelb.

Analyse: 0,2367 gr Substanz lieferten 14,5 ccm N bei 716,5 mm und 17°.

Gefunden	6,63% N
Berechnet für $C_{11}H_{14}NC_2H_3O$	6,89% N

b) Nitrosoverbindung von Tetrahydro-o-p-Xylochinolin.

$C_{11}H_{11}N$ — NO.

Dieselbe wurde auf dieselbe Art und unter denselben Erscheinungen wie die Nitrosoverbindungen der Toluchinoline dargestellt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt sie in schwach gelblichen hübschen Nädelchen. Schmelzpunkt 42°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn. Sie krystallisirt aus Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Wasser (in dem sie unlöslich ist) und längerem Stehen in dünnen polygonalen Blättchen. Sie zeigt auch wie alle anderen Nitrosoverbindungen die Liebermann'sche Reaktion.

Analyse: 0,1440 gr Substanz liefern 20 ccm Stickstoff bei 696 mm 12°.

Gefunden	15,07% N
Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$	14,74% N

c) Diazoamidoverbindung von Tetrahydro-o-p Xylochinolin.

$C_{11}H_{14}N.N_2C_6H_5$.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie bei den niederen Homologen durch Einwirkung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid auf die mit Natriumacetat versetzte Emulsion der Base mit Wasser. Es zeigte sich ebenfalls ein orangegelbes Öl, das in Äther aufgenommen wird. Hier kann natürlich die ätherische Lösung ebenso gut mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden wie bei derselben Verbindung des Tetrahydro-p-Toluchinolins.

Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Diazoamidoverbindung als schwach gelb gefärbte breite Nadeln.

Aus Ligroïn und Alkohol, in denen der Körper heiss leichter als kalt löslich ist, krystallisirt er in dünnen, stark glasglänzenden Prismen mit Endflächen.

Schmelzpunkt 88—89°.

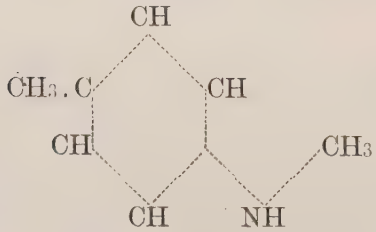
Die reine Substanz gibt mit verdünnter Säure weder in alkoholischer Lösung noch in Wasser suspendirt, die geringste Färbung, die von einem durch Umlagerung entstandenen Farbstoff herrühren könnte.

Beim Erwärmen mit Säuren entwickelte sich Stickstoff und es bildete sich Phenol und Tetrahydroxylochinolin, welche, nachdem sie aus der sauren, resp. alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben waren, mittelst ihrer Reaktionen mit Eisenchlorid nachgewiesen wurden.

Die Analyse stimmt für $C_{11}H_{14}N_3C_6H_5$. 0,1606 gr Substanz ergaben 24 ccm N bei 717 mm und 19°.

Gefunden	16,09% N
Berechnet	15,85% N

V. Monomethyl-p-Toluïdin.



Um dasselbe zu erhalten, habe ich den von Pictet und Crepieux[1]) für Monomethylanilin angegebenen Weg eingeschlagen und glaube den Verlauf der Reaktionen näher angeben zu sollen, da ich diese Darstellung für eine der einfachsten zur Gewinnung von monoalkylirten Toluïdinen halte.

[1]) Ber. XXI 1106.

Pictet und Crepieux haben erst in das Anilin die Formylgruppe eingeführt, damit nachher bei der Methylirung nur noch 1 Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt werden kann; die Formylgruppe wird bei der Verseifung leicht wieder abgespalten.

Formotoluïd.

Dasselbe wurde leicht und mit beinahe quantitativer Ausbeute unter Benützung der Angaben Wallachs[1]) über die Darstellung des Formanilids folgendermassen erhalten: 100 gr p-Toluïdin wurden mit 100 gr krystallisirbarer Ameisensäure übergossen, wobei sich die Masse ziemlich erwärmt. Man kochte noch etwa 1/2 Stunde am Rückflusskühler und destillirte dann das gebildete Wasser und die überschüssige Ameisensäure unter stark vermindertem Druck auf dem Wasserbad ab; der Rückstand wird dann noch bei gewöhnlichem Druck bis zu 250° erhitzt, wobei noch geringe Mengen unveränderten p-Toluïdins weggehen. Die Formylverbindung zu destilliren ist nicht ratsam, da sie sich teilweise zersetzt, was an der fortwährenden Veränderung des Siedepunkts und an dem in sehr starkem Maasse auftretenden Carbylamingeruch bemerkt wurde. Der nach obigem behandelte Rückstand wird in eine Schale gegossen und im Exsiccator erkalten gelassen, wobei er nahezu vollständig erstarrt zu einem Krystallkuchen vom Schmelzpunkt 52°, der zerstossen und mit Filtrirpapier von anhaftendem Oel befreit wird. Alsdann wird die Krystallmasse mit Wasser möglichst fein zerrieben und mit sehr verdünnter Salzsäure längere Zeit stehen gelassen, um alles Toluïdin zu entfernen,

[1]) Ber. XVI. 145.

dann abfiltrirt, auf Thon und im Exsiccator getrocknet und aus Aether umkrystallisirt, wobei die Formylverbindung in kleinen, weissen, glasglänzenden Prismen vom konstanten Schmelzpunkt 53°[1]) erhalten wird. Bei langsamem Verdunsten in grossen, farblosen, glasglänzenden Prismen. In Wasser ist sie beim Kochen etwas löslich und krystallisirt daraus bei längerem Stehen in 1—2 cm langen, sehr schönen, weissen Nadeln.

Methylformo-p-Toluïd.

13,5gr reines Formotoluïd wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 15 gr Jodmethyl versetzt, dazu gibt man auf einmal eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von 5,6gr Kaliumhydrat und verbindet das Kölbchen möglichst rasch mit einem langen Rückflusskühler, denn es beginnt sehr bald unter Ausscheidung von Jodkalium eine sehr lebhafte Siedereaktion, die jedoch rasch zu Ende geht; man kocht alsdann noch 1/2 Stunde auf dem Wasserrad, destillirt den Alkohol ab, giesst den Rückstand in Wasser und äthert einige Male aus. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung wird destillirt. Das Thermometer steigt rasch auf 265° und dann langsamer, zwischen 273° und 277° geht die Hauptmenge über; beim Destilliren zersetzt sich ein kleiner Teil, woher der unangenehme Geruch des Destillats kommt. Dasselbe erstarrt in einer Kältemischung leicht zu grossen, farblosen Prismen, manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur, doch nicht ganz vollständig; es wird deshalb auf kalten Thontellern von anhaftendem Oel befreit und so in glasglänzenden, spröden, schneeweissen

[1]) Hübner (Anm. 209, 372) 45°, Tobias (Ber. 15 2446) 52°.

Prismen erhalten. Schmelzpunkt 30° [1]). Die Analyse stimmt auf $C_7H_7N . CH_3 . CHO$

0,1634 gr Substanz	0,4317 gr CO_2	0,1120 gr H_2O
gefunden	72,05% C	7,61% H
berechnet	72,48% C	7,38% H

1. Monomethyl-p-Toluïd.

Das Methylformo-p-Toluïd wird zum Zwecke der Verseifung mit der doppelten Menge starker Salzsäure etwa 3/4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Natronlauge die Base ausgefällt, in Aether aufgenommen und die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung destillirt. Man erhält so reines Monomethyl-p-Toluïdin als farbloses Oel, das von 207—209° übergeht [2]) bei einem Druck von 715 mm. An der Luft färbt es sich kaum gelblich.

Da bisher nur das Platinsalz beschrieben, so stellte ich dar das

Salzsaure-Methyl-p-Toluïdin.

In die trockene ätherische Lösung der Base wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die ausgeschiedenen, kleinen, weissen Kryställchen abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Zur Reinigung werden sie in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether zur Krystallisation gebracht. Bei rascher Ausscheidung erhält man das Salz in feinen, schneeweissen, starkglänzenden Nädelchen, bei langsamer Krystallisation in ziemlich grossen, farblosen, glas-

[1]) Nicht unkrystallisirt.

[2]) Thomsen (Ber. 10 1584) 208°, Noelting, (Ber. 11 2281) 206—207°.

glänzenden Prismen. Schmelzpunkt 119,5°. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Mit Eisenchlorid gibt seine wässerige Lösung nach kurzer Zeit eine rötlich-braune, mit Kaliumbichromat und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine kastanienbraune Färbung.

Infolge fehlerhafter Darstellung wurde anfangs, ehe die Reaktionsbedingungen richtig erkannt waren, statt reinem Methyltoluïdin ein Gemenge von diesem und Toluïdin erhalten; durch Umkrystallisiren des Chlorhydrats konnte es nicht gereinigt werden, was an dem Verhalten verschiedener Proben bei der Schmelzpunktsbestimmung bemerkt wurde. Das Methyltoluïdin wurde deshalb durch seine Nitrosoverbindung isolirt. Zu dem Zweck wurden alle Rückstände, die mit Natriumnitrit noch Nitrosokörper lieferten, in verdünnter Säure gelöst und unter Kühlung allmählich mit einer Natriumnitritlösung versetzt bis mit Jodkaliumstärkepapier eben freie salpetrige Säure nachzuweisen war. Die Nitrosoverbindung[1]) schied sich sofort in Gestalt rötlicher krystallinischer Flocken ab; nachdem man noch kurze Zeit stehen gelassen, ätherte man aus. Der Aether wurde grösstenteils verdampft und der Rückstand in eine Schale gegossen, wo beim Verdunsten des Aethers die Nitrosoverbindung in grossen braungelben, spröden tafelförmigen Prismen auskrystallisirt. Schmelzpunkt 52—53°. (Thomsen 54°.)

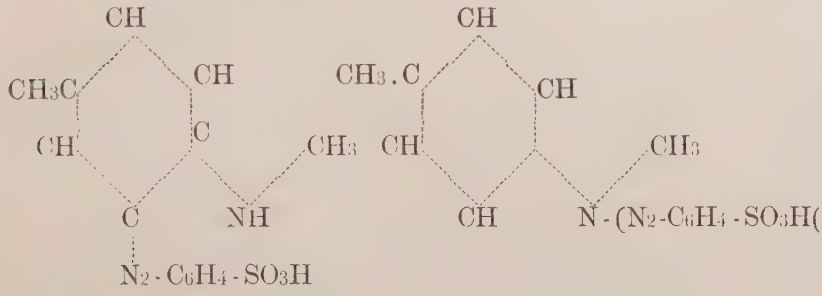
Die Krystalle wurden ohne vorhergehende Reinigung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Zu dem Zweck

[1]) Thomsen, Ber. X. 1584.

wurden Zinngranalien mit der dreifachen Menge starker Salzsäure übergossen und dieselbe zum Kochen erhitzt, alsdann die gepulverte Nitrosoverbindung in kleinen Portionen allmählich eingetragen, wobei jedesmal ein Aufbrausen zu bemerken war. Nach Beendigung der Reduktion wurde die Base aus der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben. Sie lieferte dasselbe Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 119,5°, ist also identisch mit dem auf oben erwähnte Art erhaltenen Monomethyl-p-Toluïdin.

Die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf die schwach saure Lösung des Monomethyl-p-Toluïdins liefert ebenso wie bei dem Tetrahydro-p-Toluchinolin die zwei Isomeren:

Methyl-p-Toluïdin-orthoazobenzolsulfosäure und eine sulfurirte Diazoamidoverbindung.



2. Methyl-p-Toluïdin-orthoazobenzolsulfosäure.

2 gr salzsaures Methyltoluïdin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 1 cbcm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; dann gab man allmählich unter Kühlung 2,3 gr Diazobenzolsulfosäure in 250 gr Wasser zu. Die Flüssigkeit färbt sich erst schwach rötlich-violett, allmählich immer intensiver werdend. Nach längerem

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich violette, metallisch flimmernde Nadeln ab, doch dauert die Abscheidung sehr lang, man liess unter öfterem Umrühren 10—12 Stunden stehen. Die Flüssigkeit war nun dunkelbordeauxrot gefärbt; der Farbstoff wurde abfiltrirt und auf Thon getrocknet, es sind braunviolette, metallisch glänzende Nädelchen, die mit dem Spatel einen metallisch violetten Strich hinterlassen.

Ausbeute 5,5 gr aus 6 gr Chlorhydrat. Der Farbstoff ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser mit dunkelhimbeerroter Farbe, scheidet sich beim Erkalten teilweise wieder aus in dunkelvioletten, fast schwarzen, glasglänzenden Nadeln, bezüglich Farbe und Glanz wie Jet. In Alkohol leicht löslich mit tiefweinroter Farbe, in Eisessig violett, in concentrirter Schwefelsäure tiefkirschrot.

Schmelzpunkt 198—199°.

Er färbt Wolle in schwach saurem Bade schön dunkel orange.

Analyse: 0,1565gr Farbsäure ergaben 18,8 ccm N bei 709,5 mm und 7°

gefunden	13,60%
berechnet f. $C_5H_{10}N_3C_6H_4SO_3H$	13,77%

Das Natriumsalz der Farbsäure scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Kochsalz in hochroten krystallinischen Flocken aus, die bei einigem Stehen unter Wasser in irrisirende kleine Blättchen übergehen.

Spaltung des Farbstoffs.

3. Salzsaures o-Amidomethyl p-Toluïdin.

Die Reduktion wurde mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung nach dem früher angegebenen Verfahren aus-

geführt. Die Flüssigkeit bleibt hier noch schmutzig braun gefärbt. Nachdem die Spaltbase in Äther aufgenommen ist, wird aus der getrockneten Lösung wieder ein schwach rötlich gefärbtes Chlorhydrat ausgefällt, das ebenfalls nicht filtrirt werden kann und desshalb möglichst rasch in alkoholische Lösung gebracht werden muss, wie dies auch bei dem salzsauren o-Amidotetrahydro-p-Toluchinolin der Fall war. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen glasglänzenden Prismen, die erst noch rötlich gefärbt sind, nach nochmaligem Umkrystallisiren aber farblos werden. Aus der Mutterlauge kann durch vorsichtigen Zusatz von Äther noch mehr des Salzes zur Krystallisation gebracht werden. Bei 175° beginnt das Salz zu schmelzen, und bei 180—185° findet ziemlich starke Gasentwicklung statt.

Wie andere Orthodiamine liefert auch der vorliegende Körper mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensive Färbungen und zwar tiefbordeauxrot; ebenso wird die Lösung durch Chlorkalk erst tiefbordeauxrot gefärbt, beim Erwärmen wieder heller werdend unter Ausscheidung brauner Flocken.

Die Analyse stimmt ebenfalls für ein Diamin, d. h. für das Vorhandensein von zwei Molekülen Salzsäure.

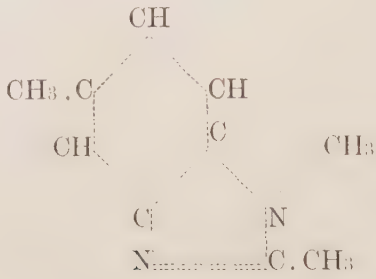
I 0,1778 gr Substz. = 22,8 ccm N 708 mm 10°
II 0,1326 gr „ = 0,1810 gr AgCl

gefunden		berechnet für $C_8H_{12}N_2$ 2HCl
I	II	
N = 14,24%	—	14,21% N
Cl = —	33,97%	33,97% Cl

Die freie Base fällt mit Natronlauge aus und krystallisirt aus Äther in farblosen, prismatischen Tafeln

vom Schmelzpunkt 43°, ist also identisch mit dem von Gattermann[1]) durch Reduktion von Nitromethyl-p-Toluïdin erhaltenen Amidomethyl-p-Toluïdin.

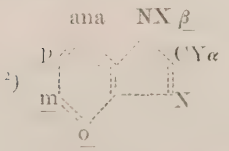
α β Di-Methyl-m-methylbenzimidazol.[2])



Als Orthodiamin liefert das o-Amidomethyl-p-Toluïdin mit Essigsäure ein Kondensationsprodukt, das von Niementowsky durch Reduktion von Methylnitro-p-Acettoluid neben Oxymethyläthenyltoluylendiamin erhaltene und Methyläthenyltoluylendiamin[3]) genannte Imidazol.

Zu dessen Darstellung wurde das Chlorhydrat der Spaltbase mit Eisessig und Natriumacetat 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht und das mit Wasser verdünnte Reaktionsproduckt mit Ammoniak neutralisirt. Die ausgeschiedenen braunen Flocken wurden in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess einen gelblich gefärbten Krystallbrei, der auf Thon gestrichen

[1]) Ber. XVIII. 1487.

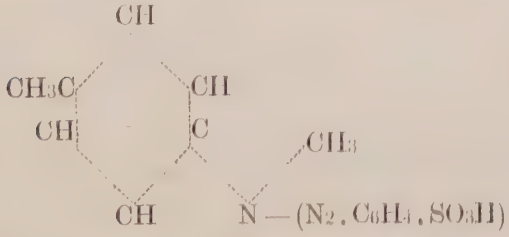
[2]) 

[3]) Berichte XX. 1878.

sehr schöne, nahezu weisse Nädelchen hinterliess. Dieselben können leicht aus Ligroïn oder Wasser umkrystallisirt werden, sie sind in beiden Lösungsmitteln kalt schwer, heiss ziemlich löslich; es krystallisiren beim Erkalten der heissen Lösung feine, silberglänzende Nadeln aus, deren konstanter Schmelzpunkt, wie von Niementowsky angegeben, bei 141,5—142° liegt. Eine Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Umkrystallisiren aus Wasser, wie Niementowsky gefunden, wurde nicht beobachtet, dagegen die von ihm angegebene grosse Sublimationsfähigkeit des Körpers, selbst aus sehr unreinem Produkt konnten durch Sublimation noch schneeweisse Nädelchen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden.

Derselbe Körper wurde in jüngster Zeit auch von Bamberger und Lorenzen[1]) durch Methylirung von *a*-m-Dimethylbenzimidazol erhalten und stimmte dessen Verhalten ganz mit dem des von mir gewonnenen Körpers überein, so dass eine Analyse überflüssig war.

5. Sulfurirte Diazoamidoverbindung des Methyl-p-Toluïdins.



Der zweite durch die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Methyltoluïdin entstandene Körper findet sich in der von der Farbsäure abfiltrirten Lösung.

[1]) Privatmittheilung.

Versetzt man nämlich dieselbe mit Natronlauge bis eben zur alkalischen Reaction, so scheidet sich ein hellrosa gefärbter Niederschlag von feinen eigentümliche Schlieren bildenden stark flimmernden Blättchen aus, die abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen prächtigen, hellgoldgelben metallischen Bronceglanz zeigen. Doch ist die Farbe meist durch geringen Gehalt an Farbstoff mehr fleischfarben.

Die Verbindung wurde gereinigt, indem man sie in verdünnter Schwefelsäure löst, und mit Natriumacetat wieder ausfällt; die flimmernden, bronceglänzenden Blättchen werden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Das Salz ist in Wasser etwas löslich und scheidet sich beim Verdunsten der concentrirten Lösung in dünnen, sehr stark glänzenden, grossen glimmerartigen Blättern von gelblicher Farbe ab. In Alkohol ist es ziemlich schwer unter teilweiser Zersetzung löslich, auch in heissem, und wird aus der Lösung durch Äther rein weiss wieder[1]) ausgefällt.

Lässt man die nur schwach gefärbte neutrale Lösung in Wasser stehen, so färbt sich dieselbe allmählich intensiv rot, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bleibt sie farblos; die Diazoamidoverbindung scheint sich also im ersten Fall in den Farbstoff umzulagern.

Beim Erhitzen verpufft das Salz und bildet eine Pharaoschlange.

---

[1]) Über Farbe der Diazoamidokörper s. Bernthsen Goscke B. 20 924.

Mit Resorcin und α-Naphtylamin gibt es die schon mehrmals erwähnten für Diazoamidoverbindungen charakteristischen Farbstoffreaktionen.

Auch mit anderen Metallen bildet die Diazoamidoverbindung schöne Salze. Versetzt man die wässrige Lösung mit

Bleiacetat, so fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag beim Erwärmen leicht löslich, bei raschem Abkühlen wollige Nadeln, bei langsamem glänzende flache Nadeln.

Silbernitrat fällt nach kurzer Zeit weisse, glänzende Nadeln, beim Erwärmen wird das Salz zersetzt, es fällt metallisches Silber aus.

Mit Barium, Calcium und Cadmium wird ein prächtig flimmernder Niederschlag erhalten, der sich beim Erwärmen löst und bei langsamem Erkalten in flachen, atlasglänzenden Nadeln auskrystallisirt.

Mit Kupfersulfat entsteht ein hellgrüner krystallinischer Niederschlag, der beim Kochen sich leicht löst, die Lösung trübt sich aber rasch, vermutlich infolge Bildung von basischem Salz.

Sämmtliche Salze zersetzen sich mehr oder weniger beim Erwärmen, die Lösung färbt sich meist rotbraun.

Analysen.

Natriumsalz $C_8H_{10}N — N_2C_6H_4SO_3Na$

I 0,1709 gr Substanz 21,5 ccm N 709 mm 8°

II 0,1654 gr » = 0,0344 gr SO_4Na_2

Gefunden	berechnet
12,85% N	12,85% N
6,74% Na	7,03% Na

Silbersalz $C_8H_{10}N — N_2C_6H_4SO_3Ag$

III 0,2657 gr = 0,0696 gr Ag

Gefunden	berechnet
26,20% Ag	26,21%

Spaltung der Diazoamidoverbindung.

Das reine Natriumsalz wurde in kochende verdünnte Schwefelsäure eingetragen, worauf sich Stickstoff entwickelte; binnen kurzem war alles in Lösung und die Spaltbase konnte aus der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben werden. Das aus ihr erhaltene Chlorhydrat zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 119° und die Reaktionen des salzsauren Methyl-p-Toluïdins mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat. Ausserdem wurde noch die Nitrosoverbindung dargestellt, deren Schmelzpunkt und Analyse keinen Zweifel liessen, dass Nitrosomethyl-p-Toluïdin vorlag. Dieselbe schied sich auf Zusatz von 0,22 gr Natriumnitrit zu der wässrigen Lösung von 0,5gr Chlorhydrat der Spaltbase als gelbliches Oel ab, das bald zu prismatischen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden in Aether aufgenommen und hinterblieben beim Verdunsten der Lösung als schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 54°. Aus heissem Ligroïn krystallisirt die Nitrosoverbindung beim Erkalten in atlasglänzenden, nahezu farblosen Tafeln, aus Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Wasser und längerem Stehen in prächtigen, stark glasglänzenden Prismen.

Analyse:

0,1305 gr Substanz 21,8 ccm N 708,5 mm 10°

Gefunden	18,63% N
berechnet für $C_8H_{10}N—NO$	18,67% N

Um den Einfluss der freien Mineralsäure auf die Ausbeute an Farbstoff und Diazoamidoverbindung kennen zu lernen, wurden mehrere Proben mit verschiedener Menge freier Säure gemacht. Zur Verwendung kamen jedesmal 1 gr salzs. Methyltoluidin, 1.3 gr Diazobenzolsulfosäure und 80 cbcm Wasser. Die Ausbeuten waren:

I	II.	III
0.5 gr verd. SO_4H_2	1 gr verd. SO_4H_2	1 gr conc. SO_4H_2
nach 24stündigem Stehen		nach 8täg. Stehen
Farbstoff: 0,65 gr	0,8 gr	0,6 gr
Diazoamido: 0,84 gr	0,52 gr	0,4 gr

VI. Condensationsprodukt von **Orthoamidotetrahydrochinaldin** mit Essigsäure.

1. Hydrirung des Orthoamidochinaldins.

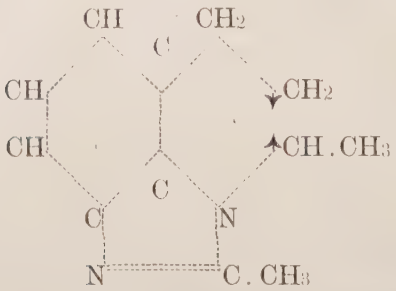
20 gr Zinn wurden mit 40 gr starker Salzsäure übergossen und dazu allmählich unter fortwährendem Kochen eine Lösung von 10 gr o-Amidochinaldin in 40 gr starker Salzsäure gegeben. Von Zeit zu Zeit musste man noch Salzsäure zusetzen, damit alles Zinn in Lösung ging; als dies der Fall war, setzte man noch 10 gr Zinn zu und entsprechend Salzsäure und kochte bis zur vollständigen Lösung. Wenn die Flüssigkeit bei dem Zusatz der Salzsäure zu sehr abgekühlt wurde, so schied sich eine Masse gelber Krystallnädelchen aus, die grösstenteils nach einigem Kochen wieder in Lösung gingen.

Man liess nun erkalten und filtrirte das in Nadeln ausgeschiedene Zinndoppelsalz des Tetrahydrürs ab, schlämmte es mit Wasser auf und zersetzte es mit

Natronlauge; die neben Zinnhydroxyd ausgeschiedene Base wurde in Chloroform aufgenommen und der Chloroformrückstand sofort weiter verarbeitet.

Das salzsaure Salz zeigt die Rotfärbung der o-Diamine bei Zusatz von Oxydationsmitteln.

2) α Methylchinaldimidazol.



Das braun gefärbte Hydrirungsprodukt wurde mit etwas Essigsäureanhydrid, geschmolzenem Natriumacetat und derselben Menge Eisessig versetzt und dann am Luftkühler 1/2 Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Ammoniak neutralisirt. Die Base fällt nahezu weiss, aber noch etwas harzig aus; die Flüssigkeit wurde mehrmals ausgeäthert und die eingeengte ätherische Lösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Dabei schieden sich schon ziemlich viele schöne Krystallnadeln des Imidazols aus, es scheint also in Aether nicht sehr leicht löslich zu sein; es empfiehlt sich daher zur Abscheidung der Base Chloroform anzuwenden, in dem sie spielend löslich ist.

Beim Abdestilliren der getrockneten Lösung hinterbleibt ein noch' etwas braun gefärbter Krystallbrei, der schon auf Thon fast weiss erhalten wird.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Aether; bei rascher Ausscheidung erhält man feine weisse Nädelchen, bei langsamer Verdunstung prachtvolle diamantglänzende, durch eine Hemidoma zugespitzte flache Prismen.

Aus Alkohol und Chloroform krystallisirt die Base erst, wenn fast das ganze Lösungsmittel verdampft ist. In Wasser ist sie beim Kochen ziemlich löslich, scheidet sich beim Erkalten ölig aus.

Aus heissem Ligroïn, in dem sie etwas löslich ist, krystallisirt sie in stark glänzenden, breiten Nadeln und Prismen.

Schmelzpunkt 110°.

In verdünnten Säuren ist die Substanz sehr leicht löslich, was auf ihren basischen Charakter hinweist, während eine Acetylverbindung keinen basischen Charakter hätte.

Ausserdem bleibt die saure Lösung mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat versetzt, farblos, während hydrirtes Amidochinaldin die tiefbordeauxrote Oxydationsfärbung der Orthodiamine zeigt.

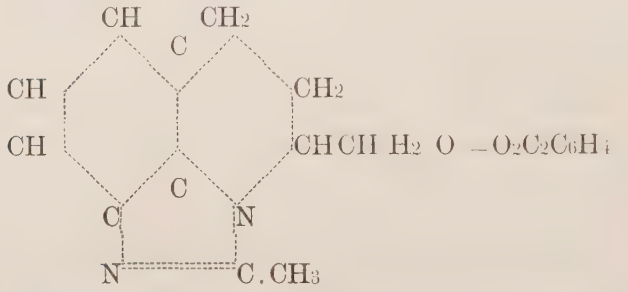
Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung fällt nach kurzer Zeit ein Chlorplatinat in hübschen, orangeroten, glasglänzenden Prismen aus, die sich in heissem Wasser wesentlich leichter als in kaltem lösen.

Die Analysen bestätigen das Vorliegen des α-Methylchinaldimidazols $CH_3 . C_9H_8 . N_2 . C_2H_3$

I. 0,2003 gr Substanz 0,5622 gr CO_2, 0,1404 gr H_2O
II. 0,1663 gr „ 0,4692 gr CO_2, 0,1129 gr H_2O
III. 0,1916 gr „ 25,8 cbcm N, 723 mm 9,5°

Gefunden			Berechnet
I.	II.	III.	
C 76,55%	76,95%	—	77,42%
H 7,78%	7,54%	—	7,53%
N —	—	15,36%	15,05%

6. Condensation des Chinaldimidazols mit Phtalsäureanhydrid.



Wie das Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid zu dem Chinophtalon, Chinolingelb, zusammentritt, so lieferte auch das Chinaldimidazol beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften. Zu dem Zweck wurde das Chinaldimidazol mit einem Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid kurze Zeit über der freien Flamme geschmolzen, wobei die gelbrote Schmelze Wasser abgibt. Man liess erkalten und verrieb das harte Reaktionsprodukt möglichst fein mit heissem Wasser, säuerte dasselbe etwas an, damit unveränderte Base in Lösung gehe, filtrirte den Rückstand, ein gelbes krystallinisches Pulver, ab und löste es, nachdem man mit viel heissem Wasser nachgewaschen, zur weiteren Reinigung in heissem Eisessig, worin es leicht löslich ist. Auf Zusatz von wenig heissem Wasser trübte sich die Lösung und nach kurzer Zeit war eine Masse rein gelber

undeutlicher Kryställchen ausgeschieden, die abfiltrirt und getrocknet wurden.

Die Analyse zeigt ebenfalls das Vorliegen eines Phtalons.

0,1811 gr Substanz = 14,4 cbcm N 719 mm 9°

gefunden		9,91% N
berechnet für	$CH{=}C_2O_2C_6H_4$ $C_9H_8N_2C{-}CH_3$	8,92% N

Das Phtalon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe auf und fällt beim Verdünnen wieder unverändert aus. Es ist ferner sublimirbar in sehr feinen Nädelchen.